LES

COLLOÏDES

MÉTALLIQUES

LES

COLLOÏDES

MÉTALLIQUES

PROPRIÉTÉS ET PRÉPARATIONS

PAR

PAUL BARY

INGÉNIEUR-CONSEIL

ANCIEN CHEF DE TRAVAUX A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
ET AU LABORATOIRE CENTRAL D'ÉLECTRICITÉ

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

Successeur de H. DUNOD et E. PINAT

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS (VIe)

1920

122

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Propriétés des susponsions métalliques.

CHAPITRE II

Modes chimiques de préparation.

CHAPITRE III

Modes électriques de préparation.

CHAPITRE IV

Applications.

AVANT-PROPOS

Les substances colloïdales et leurs suspensions dans les liquides forment un chapitre de plus en plus grand de la chimie-physique. L'application qui est faite de ces matières et les théories qui expliquent leurs propriétés ont acquis un développement tel qu'il y a intérêt pour beaucoup de techniciens à se mettre au courant de ces questions dont on ne s'occupait guère il y a quelques années encore.

Les traités classiques de physique et de chimie même les plus récents ne disent que peu de choses sur ce sujet et leur étude oblige à la recherche des publications, nombreuses et dispersées dans les périodiques français et étrangers, que les savants ont faites de leurs travaux ; ou bien ces publications visent la théorie de quelques-uns des phénomènes observés sur les matières colloïdales et ne se rapportent pas au but que l'on poursuit, ou ce sont des observations de détail qui passent inaperçues dans leur isolement au milieu d'études très diverses.

Les recherches sont d'ailleurs compliquées par la terminologie, souvent spéciale à chaque auteur ou à chaque école, employée dans les différents mémoires. Avant que presque tous les faits aient été groupés sous des règles communes, chaque phénomène observé, sans lien apparent avec les précédents, exigeait une dénomination particulière qui le distinguât des autres. Cette terminologie peut être aujourd'hui simplifiée.

général, mais les applications qu'on en a déjà faites et celles qu'on entrevoit comme prochaines, leur donnent un intérêt tout particulier. En outre, les notions générales de l'électrisation de contact qui sont à la base de l'étude des colloïdes métalliques ont un tel caractère de généralité qu'elles ont été déjà un guide précieux au technicien dans des branches très diverses de la chimie et leurs applications s'étendent chaque jour.

C'est pour ces raisons que nous publions cet exposé que nous avons voulu faire complet, tout en restant concis, comptant sur les renvois nombreux aux sources originales pour les lecteurs qu'intéresse plus spécialement un point déterminé.

LES COLLOÏDES MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS DES SUSPENSIONS MÉTALLIQUES

1. Découverte de Bredig. — Bien que les métaux à l'état de suspensions aqueuses soient connus depuis fort longtemps, puisque les suspensions d'or, sous le nom d'or potable, étaient déjà préparées par les alchimistes, les propriétés de ces corps n'ont pu être bien étudiées qu'après la découverte de Bredig.

C'est en 1898 que Bredig(¹) donna la description d'une expérience très simple mais extrêmement intéressante qui permettait d'obtenir des solutions d'or métallique.

Dans un cristallisoir C (*fig.* 1) contenant de l'eau légèrement sodée plongent deux fils d'or d'environ 1 millimètre de diamètre branchés sur un circuit de courant continu contenant un rhéostat R et un ampèremètre A ; si on approche au contact et écarte successivement les électrodes on produit au moment de la rupture du circuit un petit arc avec vaporisation et projection dans l'e u qui l'en ure d'une petite

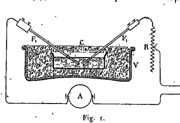


Fig. 1.

(¹) Bredig. Zeit. Ang. ... 1898.

quantité d'or emprunté aux électrodes. L'intensité du courant était de 5 à 10 ampères sous une tension de 30 à 110 volts; pour éviter un trop grand échauffement de l'eau, le cristallisoir C était entouré de glace contenue dans un vase plus grand V. Après quelques minutes de fonctionnement de l'arc, on observe que le liquide dans lequel il se produit se colore en rouge violacé.

Examiné au microscope, ce liquide se montre constitué par de très fins granules agités de mouvements browniens. L'observation faite par Bredig que divers sels ajoutés à la solution détruisaient l'agitation brownienne, lui a fait considérer tout d'abord l'or dans cet état comme un « ferment métallique » qui était annihilé par certains poisons.

On peut obtenir de la même manière des suspensions métalliques de platine, d'argent et de nombreux métaux.

Bien longtemps auparavant, les expériences de Ritter et Davy avaient appris que les électrodes métalliques étaient pulvérisées dans l'arc que formait entre elles le passage du courant. Une sorte de fumée noire se forme alors qu'on peut recueillir sur une lame de verre où elle dépose une couche extrêmement ténue de poussière métallique.

Quand l'arc est produit dans un liquide c'est cette poudre fine qui est projetée dans l'eau et qui reste en suspension. La dimension des granules qui composent cette suspension est de 50 à $20\ m\mu$ environ, soit de 5 à $2 \cdot 10^{-5}$ millimètres, suivant la méthode employée pour les reproduire et les conditions de l'expérience ainsi que nous le verrons plus loin.

Avant aussi la découverte de Bredig, de pareilles suspensions avaient été obtenues par des moyens chimiques; en particulier, en ce qui concerne l'or, dès 1857, Faraday observa qu'une solution diluée de chlorure d'or traitée par le phosphore blanc se transformait graduellement en un liquide rouge rubis qui, parfois très stable pendant des temps longs, laissait quelquefois déposer de l'or réduit. Si, à ce liquide rouge, on ajoutait un sel (électrolysable) on obtenait une transformation immédiate de la liqueur qui passait au violet, puis au bleu et se déposait finalement en une fine poudre d'or.

Plus récemment Gutbier[1] obtint des suspensions d'un bleu foncé en réduisant une solution étendue de chlorure d'or légèrement alcaline par l'hydrate d'hydrazine.

Les suspensions obtenues par n'importe lequel de ces procédés peuvent être filtrées sans éprouver aucun changement ainsi qu'on le conçoit aisément, étant données les faibles dimensions des particules dispersées dans le liquide.

Dans le cas des préparations chimiques, la purification de la suspension s'obtient par dialyse suivant la méthode qui a été couramment employée par Graham pour l'obtention des matières colloïdales pures.

2. *Suspensions colloïdales.* — Les quelques propriétés que nous venons d'indiquer rapidement montrent que les suspensions obtenues sont formées simplement de particules extrêmement ténues qui constituent le *dispersoïde* ou la *phase dispersée* et le liquide porteur qui est le *suspensoïde* ou la *phase liquide*, car à l'inverse des solutions vraies d'un corps cristalloïde dans un liquide (NaCl dans l'eau, par exemple) qui ne forment qu'une phase unique les suspensions forment deux phases (en négligeant dans les deux cas, la vapeur en équilibre avec le liquide).

Dans la dialyse de ces liquides, les particules métalliques ne traversent pas la membrane ; cette propriété est celle qui servait à Graham pour la classification des corps en cristalloïdes, qui en solution possèdent une vitesse de diffusion relativement grande, et en colloïdes, dont la vitesse de diffusion est très petite.

Les suspensions métalliques se font remarquer, en outre, par l'effet Tyndall, c'est-à-dire que lorsqu'elles sont placées dans un faisceau de rayons parallèles, elles dispersent la lumière et les rayons observés sous un angle de 90° par rapport à la lumière incidente, au moyen d'un prisme de Nicol, sont polarisés à un degré plus ou moins élevé dans le plan passant par le rayon de lumière incidente et par l'œil de l'observateur.

Tous ces différents faits constatés sur les suspensions métal-

(1) Gutbier, *Zeit. Anorg. Chemie*, **32**, p. 347, 1902.

liquessont ceux qui caractérisent les suspensions colloïdales et, bien que la propriété de ces dernières de se précipiter sous l'influence de certaines actions physiques ou chimiques, sous la forme d'une matière gélatineuse ressemblant à une colle, qui a fait donner leur nom aux colloïdes, n'appartienne pas aux suspensions métalliques, on a jugé que toutes les autres analogies que ces dernières ont avec les suspensions colloïdales suffisaient à justifier leur classification dans cette catégorie.

D'ailleurs à certains points de vue on peut considérer que les métaux, qui existent fréquemment à l'état cristallisé, se trouvent aussi dans nombre de cas sous un état qui a des points de ressemblance avec les colloïdes ; cette remarque est particulièrement applicable aux métaux du groupe du platine, palladium, etc., à l'or et à l'argent; soit d'une façon générale à ceux des métaux qu'on prépare le plus aisément en suspensions colloïdales.

La ressemblance des métaux aux colloïdes porte principalement sur la propriété générale de ceux-ci d'être d'excellents dissolvants de corps solides, liquides ou gazeux et de donner ainsi des solutions solides ou semi-solides appelées *gelées* ; telles sont : le caoutchouc (solution de soufre, résines, factices, etc., dans le sulfure de polyprène), le celluloïde (solution de camphre dans la nitrocellulose), la gelée de gélatine (solution d'eau ou de glycérine dans la gélatine), les gelées de fécule, d'agar-agar, de quantités d'hydroxydes métalliques, etc., qui sont des solutions d'eau dans ces corps. Certains de ces corps ont aussi la propriété de dissoudre les gaz, tels sont, en particulier, le caoutchouc et le celluloïde. Les métaux ont cette dernière propriété également très développée ; d'ailleurs leur facilité à donner des alliages, la diffusion des métaux les uns dans les autres même à l'état solide, sont des faits qui les éloignent des substances cristallines pour les rapprocher des colloïdes.

3. ***Constitution des suspensions colloïdales.*** — Nous avons dit que les suspensions métalliques étaient formées de granules excessivement petits flottant dans un liquide, l'eau, par exemple.

Pour se rendre compte des propriétés nouvelles que les métaux

mis sous cette forme peuvent acquérir du fait de leur extrême division, il est nécessaire de fixer par quelques données la grandeur de celle-ci.

Dans une suspension bien faite, la finesse des granules est trop grande pour que ceux-ci puissent être vus au microscope, même avec les plus forts grossissements. La limite de visibilité de la forme des granules est atteinte lorsqu'ils ont un diamètre moyen d'environ 0.3, 10^{-4} centimètres. soit 300 mμ, mais on peut percevoir par un éclairage latéral, les rayons réfléchis par la surface des granules, qui apparaissent alors comme des points brillants, même lorsque ceux-ci ont des dimensions jusqu'à 100 fois plus petites, soit 3 mμ.

Cette disposition d'éclairage latéral de la suspension imaginée par Siedentopf, a été perfectionnée par Cotton et Mouton (¹) et constitue ce qu'on appelle l'*ultramicroscope*. Les granules de suspensions métalliques sont d'un ordre de grandeur ultramicroscopique ; on ne peut déterminer leur grandeur approximative que par des procédés détournés,

Zsigmondy et Kirchner ont étudié une suspension d'or d'une teneur de 50 milligrammes par litre et ont déterminé la dimension des granules qui étaient en moyenne de 15 mμ et leur distance de l'un à l'autre de 0,97μ. Une telle liqueur contient 10^{13} granules par litre, soit un milliard par millimètre cube.

Le diamètre de l'atome d'hydrogène étant 0,15 mμ, il est 100 fois plus petit que les granules d'or de la solution précédente ; on peut donc dire que chaque granule contient environ un million d'atomes.

La surface de contact de l'or et du liquide, qui augmente d'autant plus que diminue le diamètre des granules pour un poids constant d'or dans la suspension, est de 625 mètres carrés, par millimètre cube de la suspension définie plus haut (²).

Les granules aussi petits que ceux de cette suspension sont animés de mouvements dus aux chocs moléculaires ; ces mouve-

(¹) Cotton et Mouton, C. R. **136**, p. 1657, 1903 ; *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, Paris, 1906.

(²) *Physique de Chwolson* (Henri et Mayer), t. I, fasc. 3, p. 724, Paris.

ments peuvent se décomposer en mouvement d'oscillation et en mouvement de translation.

L'amplitude des mouvements d'oscillation croît avec la finesse des particules et peut aller jusqu'à plus de 10μ pour les plus petites; ces mouvements sont irréguliers, mais rapides. Les mouvements de translation sont, au contraire, sensiblement plus lents et de l'ordre de grandeur de 1 à 2 centimètres par seconde.

4. Action du courant électrique. — D'après ce que nous avons dit plus haut, que les suspensions sont portées par l'eau pure (lorsqu'il s'agit naturellement de suspensions aqueuses), on doit s'attendre à ce que leur conductibilité électrique soit excessivement faible et c'est, en effet, ce que l'expérience confirme; cependant cette conductibilité reste toujours supérieure à celle du liquide qui a servi à faire la suspension.

La cause de cette différence provient de ce qu'au phénomène d'électrolyse simple, dû uniquement au liquide intergranulaire, s'ajoute un phénomène de transport des granules suivant les lignes de force du champ électrique. Ce fait a été observé pour la première fois par Picton et Linder (1) et expliqué par Coelm (2) comme un déplacement de particules chargées dans un champ électrique.

Lorsque dans une suspension colloïdale contenue dans un vase, on plonge deux électrodes entre lesquelles on établit une différence de potentiel, on déplace la totalité des granules vers l'une ou l'autre des électrodes, suivant la charge de ceux-ci, qui peut être positive ou négative. S'il s'agit de charges négatives, par exemple, comme il arrive généralement pour les suspensions métalliques, les granules sont entraînés vers l'électrode positive et se déchargent à son contact, d'où production de courant dans le circuit; ce courant qui est emprunté à la suspension cesse naturellement lorsque tous les granules seront déchargés.

La cause de la charge des granules est la même que celle [de] l'électrisation des parois au contact d'un liquide qui produ[it] l'*osmose électrique*. J. Perrin a donné la théorie de ce phén[omène]

(1) Picton et Linder, *Trans. Chem. Sty.*, **61**, p. 418, 1892.
(2) Coelm, *Zeits. f. Elektrech.*, 4, p. 63, 1897.

mène (1) et son application aux suspensions colloïdales; pour comprendre ce que sont les suspensions, il est nécessaire de connaître les causes qui sont susceptibles de les influencer et, en toute première ligne, celles provenant de l'électrisation des granules. Nous allons donc résumer les observations de Perrin et les conclusions qu'il en a déduites.

5. *Osmose électrique*. — La première observation faite sur l'osmose électrique remonte à 1808 et elle est due à Reuss(2), voici dans quelles conditions :

Deux tubes ouverts aux deux bouts étaient enfoncés par une de leurs extrémités et verticalement dans un bloc d'argile humide; ces deux tubes, ainsi fermés en bas par de l'argile, étaient à moitié remplis d'eau et on faisait plonger des électrodes dans ces tubes. Le passage du courant avait pour effet de faire baisser le niveau de l'eau dans un tube et de l'élever dans l'autre; il y avait, en outre, un second effet de transport d'argile en sens inverse du déplacement de liquide, le tube dont le niveau baissait contenait alors un liquide trouble.

Depuis cette époque, le phénomène a été étudié par de nombreux savants et le fait fut bien établi que sous l'influence du courant les liquides conducteurs tendent à filtrer au travers des cloisons poreuses ou semi-perméables.

Wiedemann (3) établit différentes lois relatives à ce phénomène et en particulier que le débit du liquide au travers de la cloison poreuse est indépendant de l'épaisseur de cette cloison et ne varie qu'avec sa nature et sa section.

La théorie fut donnée par Quincke(4), qui avait réussi une expérience simplifiée où la cloison poreuse était remplacée par un tube capillaire, et qui expliquait le phénomène par l'hypothèse de la formation d'une couche électrique double à la surface de contact du liquide et du tube de verre.

(1) J. Perrin, *Journ. de Ch. Phys.*, II, p. 601, 1904; III, p. 50, 1905.
(2) Reuss, *Mém. de la Soc. Imp. des Nat. de Moscou*, **2**, p. 332, 1808.
(3) Wiedemann, *Ann. Phys. und Chem.* **87**, p. 321, 1852.
(4) Quincke, *Ann. Phys. und Chem.* **113**, p. 515, 1861.

Enfin, Helmoltz précisa cette théorie que nous résumons d'après le travail de Perrin.

Supposons le tube capillaire constitué par la matière étudiée et l'équilibre hydrostatique obtenu en l'absence de tout courant, établissons le passage du courant ; un champ électrique se forme parallèlement à l'axe du tube et le liquide prend une vitesse uniforme v. De la double couche électrique formée sur toute la surface de contact du tube et du liquide, une couche est adhérente à la paroi et l'autre mobile avec le liquide : cette dernière couche a une certaine épaisseur, en raison des chocs moléculaires qui déplacent les centres chargés, mais elle agit de la même manière que si elle était infiniment mince et située à une distance d de la paroi ; lorsqu'elle se déplace à la vitesse v, elle entraîne naturellement avec elle toute la colonne liquide qu'elle entoure. Soit H, le champ magnétique et σ la densité de la couche, la force appliquée par unité de surface à cette couche est σH, d'où, η étant le coefficient de frottement intérieur,

$$\sigma H = \eta \frac{v}{d},$$

soit φ le volume de liquide débité par le tube dans l'unité de temps, on a :

$$\pi r^2 v = \varphi$$

d'où

$$\sigma d = \frac{\eta}{\pi r^2} \frac{\varphi}{H}.$$

Soit K, le pouvoir inducteur spécifique du liquide et ε, la différence de potentiel entre les deux couches superficielles ; on a :

$$\varepsilon = \frac{1}{K} 4\pi\sigma d$$

et, en remplaçant d par sa valeur,

$$\varepsilon = 4\pi \frac{\eta}{K\pi r^2} \frac{\varphi}{H}$$

Si, au lieu d'un tube unique, on considère une cloison poreuse équivalente à un faisceau de tubes ayant une section totale s et donnant un débit Φ, on aura :

$$\Phi = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} \text{ KH}s.$$

On voit donc que le débit est proportionnel au champ et à la section du diaphragme, et indépendant de son épaisseur.

6. Cataphorèse ou transport électrique des granules. — Une suspension métallique contient une série de granules solides au contact du liquide suspenseur ; sur cette surface de contact de chaque granule se formera la double couche électrique dont nous avons parlé et lorsqu'on établira un champ électrique, il y aura déplacement des deux couches l'une par rapport à l'autre avec une vitesse v ; cette vitesse sera la vitesse de déplacement des granules sous l'influence du champ ; ainsi se trouve expliquée l'observation de Coelm.

Le phénomène du déplacement des granules sous l'influence d'un champ électrique a reçu le nom de *cataphorèse*.

La théorie qui vient d'être exposée ne permet pas de prévoir la grandeur, ni même le signe de l'électrisation prise par les granules et c'est en vue de cette détermination qu'ont été entreprises les expériences de Perrin (*loc. cit.*) dans lesquelles il procédait par filtration au travers de cloisons poreuses variées.

L'appareil employé se compose d'une sorte de tube en U, dont une branche est démontable en trois pièces ajustées l'une à l'autre par de bons rodages. La pièce supérieure, munie d'un robinet R (*fig.* 2), se prolonge en un tube capillaire gradué GG, presque horizontal, terminé par une ampoule ouverte à l'air. La pièce moyenne M porte le diaphragme poreux DD.

Enfin deux électrodes A, B sont placées de chaque côté de ce diaphragme.

Les expérie ient sur la grandeur et le signe de

l'osmose en variant la matière de la cloison et la nature du liquide employé.

La première conclusion tirée par l'auteur de ses expériences est que, quel que soit le diaphragme employé, avec des champs allant jusqu'à 90 volts par centimètre, on n'observe pas d'osmose pour les liquides suivants :

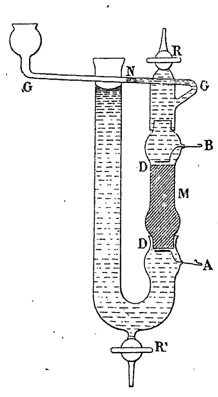


Fig. 2.

Chloroforme, éther (pur ou saturé d'eau), pétrole, benzine, térébenthine, sulfure de carbone.

Alors que, quel que soit le diaphragme, avec un champ de seulement 10 volts par centimètre on a une osmose notable avec chacun des liquides suivants :

Eau, alcools méthylique et éthylique, acétone, acétylacétone, nitrobenzène, ammoniac liquide [1].

Les liquides du premier groupe ayant un pouvoir inducteur spécifique inférieur à 5 et ceux du second un pouvoir supérieur à 20 et, d'autre part, les liquides à grand pouvoir inducteur spécifique étant seuls capables de donner des solutions salines qui soient de bons électrolytes, on peut résumer l'observation en une règle :

L'osmose électrique n'est facile que pour les liquides ionisants.

Il découle naturellement de cette règle qu'on ne peut observer d'une façon appréciable le transport des granules par le courant que pour les suspensions faites dans des liquides suspenseurs ionisants, c'est-à-dire dans ceux dont le pouvoir inducteur spécifique est supérieur à 20. Toutefois Svedberg [2] a observé que, dans le cas des suspensions de platine, cette règle de Perrin n'était pas applicable, car il a pu obtenir des suspensions stables dans l'acétate d'amyle, l'acétate d'éthyle dont les pouvoirs induc-

(1) L'observation relative à l'ammoniac est due à Ascoli, C. R. **137**, p. 1253, 1903.
(2) Svedberg, *Zeits. f. Chem. Ind. und Kolloïde* **1**, p. 161, 1907.

teurs spécifiques sont respectivement 4,8 et 6,11 et des suspensions instables dans le chloroforme et les alcools éthylique et méthylique dont les pouvoirs inducteurs spécifiques sont 52, 28,8 et 35,4.

Lorsqu'on opère dans l'eau, qui est le milieu ionisant par excellence, on observe que le phénomène n'est pas aussi simple que le voudrait la théorie ; des phénomènes secondaires interviennent qui peuvent masquer le phénomène principal ; c'est ainsi que Mayer et Salles [1] ont observé sur les suspensions de trisulfure d'arsenic, dialysées jusqu'à n'avoir plus qu'une conductibilité électrique analogue à celle de l'eau pure, que le déplacement par le champ allait en diminuant de vitesse avec le temps alors que la conductibilité augmentait régulièrement ; l'analyse des observations leur a permis de voir qu'il y avait formation d'ions libres dans le liquide et que ceux-ci agissaient sur les granules pour les modifier en charge et en dimensions, comme nous le verrons plus loin. Bien que les suspensions métalliques soient probablement d'une constitution chimique un peu plus simple que celles de trisulfure d'arsenic, il y a là une observation dont il est nécessaire de tenir compte.

7. Influence des électrolytes dans le liquide. — Quincke, sans en trouver la cause, avait observé que deux alcools de provenances différentes, mais qui semblaient en tous points identiques donnaient des osmoses de sens inverses. Plus tard Hardy [2] signale le fait qu'une suspension d'albumine dans l'eau donne le transport soit vers l'électrode négative, soit vers l'électrode positive, suivant que le liquide est faiblement acide ou faiblement alcalin.

Cette expérience très intéressante a été reprise par Perrin, en employant l'appareil à électro-osmose que nous avons décrit. Il opéra sur la poudre de charbon, le chlorure de chrome ($CrCl^3$) et sur une quantité de substances telles que les oxydes métalliques, carbonate et sulfure de zinc, sulfate de baryte, chlorure d'argent,

(1) Mayer et Salles, C. R. **146**, p. 826, 1908.
(2) Hardy, *Journ. of Physiol.* **24**, p. 288, 1899.

carborundum, soufre, acide borique, naphtaline, salol, gélatine. Toutes ces substances, si diverses, d'origines chimiques si différentes, qui comprennent des matières nettement cristallisées et d'autres indiscutablement colloïdales, ont donné ce même résultat, qui prouve la généralité de l'expérience faite par Hardy sur l'albumine, que ces corps se chargeaient positivement dans de l'eau légèrement acidulée par un acide monovalent (chlorhydrique, bromhydrique, nitrique, acétique mono ou trichloracétique) et prenaient une charge négative dans l'eau légèrement alcalinisée par une base monovalente (potasse, soude, lithine ou ammoniaque).

En résumé, on arrive à la règle suivante :

Le potentiel électrique d'une paroi quelconque, en solution aqueuse, est toujours élevé par l'addition dans cette solution d'un acide monovalent ; il est toujours abaissé par l'addition d'une base monovalente.

Au sujet des parois qui possèdent la conductibilité métallique et qui nous occupent particulièrement, le même auteur dit : « Je n'ai pas expérimenté sur ces parois, qui peuvent émettre ou absorber des ions. Mais la discussion des actions connues des acides sur les métaux me porte à croire que la règle précédente reste applicable et qu'elle est valable en définitive, pour toute matière en contact avec une solution aqueuse. »

Les nombreuses expériences faites de toute part, depuis l'époque où cette règle a été formulée, ont montré qu'elle était applicable dans sa forme générale.

Il ressort donc de ces faits deux points principaux :

D'abord, les charges électriques qui constituent la double couche superficielle au contact d'un solide et d'un liquide est empruntée aux ions du liquide ; ensuite, les acides et les bases, dissociés par leur dissolution dans le liquide, agissent respectivement comme des ions H^+ ou des ions OH^-. Par exemple, dans le cas de l'acide chlorhydrique HCl, qui dans l'eau se dissocie partiellement en deux ions H^+ et Cl^-, les faits se passent comme si l'ion Cl^- n'avait qu'une action négligeable à côté de celle produite par l'ion H^+ ; de même dans le cas de la potasse KOH, qui

s'ionise en K^+ et OH^-, tout se passe comme si K^+ était sans effet par rapport à OH^-.

8. Action des ions autres que H^+ *et* OH^-. — D'après ce qui précède, ce sont donc les ions H^+ et OH^- qui déterminent seuls le sens de l'électrisation des granules ; cette propriété spéciale à ces deux espèces d'ions viendrait, d'après Langevin, de ce qu'ils ont de petites dimensions comparées à celles des ions qui les accompagnent dans les acides et dans les bases ; du fait de leurs faibles dimensions, le centre d'action de chacun de ces ions se trouve plus rapproché de la surface de séparation solide-liquide, que celui de l'ion correspondant de signe opposé. Le premier donne donc sa charge au solide et le second au liquide.

Étant données les propriétés absorbantes des colloïdes en général, et, en particulier, des métaux pour les gaz, nous croyons qu'on peut admettre aussi comme très probable l'absorption de certains ions par la surface du granule ce qui pourrait expliquer la sélection faite par les différents granules entre les ions de diverses espèces.

Les ions divalents, trivalents et tétravalents ont pour les phénomènes de charge électrique une influence opposée à celle des ions monovalents et d'autant plus grande que la valeur est plus élevée. Par exemple, l'acide sulfurique, ajouté à l'acide chlorhydrique ou nitrique, a pour effet de diminuer beaucoup la charge négative prise par le solide en milieu acide ; le même acide, ajouté à la solution basique monovalente qui donne la charge positive au solide, n'augmente pas sensiblement cette charge.

Après avoir vérifié que le même effet était produit par un grand nombre d'ions polyvalents, Perrin a résumé les résultats de cette étude dans la règle suivante :

« Étant donnée une liqueur qui donne au corps en contact avec elle une électrisation d'un certain signe, l'addition d'un ion polyvalent de signe opposé diminue beaucoup cette électrisation et parfois même en renverse le signe, l'électrisation alors obtenue étant généralement bien inférieure à celle donnée par les ions H^+ et OH^-. De plus, l'influence des ions divalents est générale-

ment très inférieure à celle des ions trivalents, elle-même inférieure à celle des ions tétravalents. »

Déjà Hardy (1) avait observé l'influence très grande des ions qui portent des charges électriques, sur la double couche électrique qui entoure les granules, et comment cette influence croissait avec la valeur de l'ion actif. Comme relation approximative de cette influence, il estime qu'on peut admettre la relation :

$$I' : I'' : I''' = n : n^2 : n^3$$

c'est-à-dire que les effets I, produits par les ions mono, di et trivalents, sont dans les rapports de la première puissance, au carré et au cube d'un même coefficient n.

On peut, en somme, comprendre le mécanisme de l'électrisation des granules de la manière suivante :

Si, dans le liquide porteur d'une suspension, se trouve un électrolyte, les granules de la suspension sont en présence de deux espèces d'ions, R^+ et M^-; les centres d'action de ces ions s'approchent d'autant plus des granules que ces ions sont plus petits; ce sont donc les ions les plus petits qui seront absorbés et donneront leur signe aux granules. Mais les ions plus gros, tout en étant plus éloignés, ont une influence inverse sur la charge du granule, et on remarque qu'ils réagissent d'autant plus que leur valence est plus élevée.

Ainsi, une solution de HCl, au 1/1 000 normale, donne à l'alumine Al^2O^3 une charge positive et un débit osmotique égal à 100, alors qu'une solution de SO^4H^2 au 1/1 000 normale également, ne donne, dans les mêmes conditions, qu'un débit égal à 15. L'ion Cl^-, qui oppose partiellement son effet à l'ion H^+ dans le premier cas, a donc beaucoup moins d'influence que l'ion SO^{4--} dans le second cas.

Si nous faisons agir maintenant l'ion trivalent de l'acide citrique, $(C^6H^5O^7)^{---}$, sur la même alumine calcinée, au lieu de 100 obtenu pour HCl, de 15 pour SO^4H^2, nous n'avons plus que 4,5 pour l'acide citrique. L'ion tétravalent $(FeCy^6)^{----}$ du

(1) Hardy, *Proc. of Roy. Society*, **66**, p. 110, 1900.

ferrocyanure de potassium agit encore d'une façon plus énergique, car, si on ajoute à la solution 1/1 000 normale d'HCl en présence d'alumine, une solution 1/2 000 normale de $FeCy^6K^4$, on fait tomber le débit de 100 à 0 et la charge de l'alumine est annulée.

L'action des ions positifs est tout à fait analogue à celle des ions négatifs ; il n'est donc pas nécessaire d'insister.

9. Stabilité des suspensions. — On vient de voir qu'il suffit de traces d'électrolytes dans une suspension pour que les granules qu'elle contient prennent une charge électrique. En fait, pour tous les métaux, beaucoup d'oxydes métalliques et quelques autres colloïdes les granules prennent sans aucune précaution spéciale, une charge électrique dont le signe dépend de leur nature chimique. Quand la préparation est faite chimiquement, il n'est pas étonnant que les granules trouvent à se charger et restent dans cet état malgré les lavages faits pour les purifier ; mais même lorsque la préparation est faite par l'arc électrique, dans l'eau ou dans tout autre liquide, la décomposition de ce liquide par la chaleur de l'arc au contact de l'électrode métallique suffit à fournir aux granules la charge qui les accompagne.

Voici, dans le tableau I, le signe de la charge prise ainsi pour un certain nombre de colloïdes. Les renseignements de ce tableau sont tirés des publications de Linder et Picton, Billitzer (1), W. Biltz (2), Lottermöser (3), Spring (4), V. Henri et Mayer (5), etc.

Une grande partie des corps de ce tableau doivent la stabilité de leurs suspensions uniquement à la charge des granules, en particulier les métaux ; d'autres, comme les teintures et certains corps minéraux, ne doivent à la charge électrique qu'une grande partie de leur stabilité ; il en est, enfin, dont la suspension est indépendante de la charge et peut s'opérer dans des milieux dont le pou-

(1) Billitzer, *Zeits f. Elekt.* 8, p. 638, 1902.
(2) W. Biltz, *Berich.* 37, p. 1095, 1904.
(3) Lottermöser, *Ueber Anorg. Koll*, 1901, Stuttgart.
(4) Spring, *Bull. Acad. roy. Belg.* (3), 35, p. 780, 1908.
(5) V. Henri et Mayer, *Phys. de Chwolson*, t. I, f. 3, p. 724, Paris.

voir inducteur spécifique est très faible et qui ne conduisent pas le courant.

Dans le cas des métaux, ce sont l'agitation brownienne des granules et la charge électrique qu'ils possèdent, qui tendent à les tenir écartés les uns des autres et qui, par conséquent, empêchent ces matières beaucoup plus denses que le milieu qui les porte de se déposer au fond du vase.

TABLEAU I

SENS DE MIGRATION DES GRANULES		
I. — COLLOÏDES ÉLECTRONÉGATIFS. — MIGRATION VERS L'ANODE		
Or.	Acide molybdique.	Bleu de molybdène.
Argent.	— tungstique.	— de tungstène.
Iridium.	— vanadique.	— d'aniline.
Platine.	Iodure d'argent.	Indigo.
Cadmium.	Sulfure d'arsenic.	Vert de méthylaniline.
Tellure.	— d'antimoine.	Eosine.
Sélénium.	— de cuivre.	Fuchsine.
Soufre.	— de cadmium.	Mastic.
Acide stannique.	— de plomb.	Gomme-gutte.
Silice.	Ferrocyanure de cuivre.	Amidon.
Chlorure d'argent.	— de zinc.	Glycogènes.
Pentoxyde de vanadium.	— de fer.	Kaolin.
II. — COLLOÏDES ÉLECTROPOSITIFS. — MIGRATION VERS LA CATHODE		
Hydrate ferrique.	Acide titanique.	
— d'alumine.	Violet de méthyle.	
— de chrome.	Bleu de méthylène.	
— de cérium.	Rose de Magdala.	
— de cadmium.	Oxyhémoglobine.	
— de thorium.	Mucine.	
— de zirconium.		

The Svedberg (1) a montré que pour chaque suspension métallique il existe une température critique bien définie à laquelle la suspension cesse brusquement d'être stable. Cette température critique est d'autant plus basse que le liquide porteur est moins bon ionisant, d'une part, et que, d'autre part, il est plus pauvre

(1) Svedberg, *Zeit. Chem. Ind Koll.* **2**, p. 142, 1907.

en ions. Les courbes critiques, construites en portant les températures critiques en fonction des quantités de matières ajoutées, sont asymptotiques à l'axe des températures négatives. En augmentant la charge des granules dans le liquide, on adoucit le sommet de la courbe au point critique.

En résumé, la stabilité des suspensions métalliques est d'autant plus grande que les granules sont plus petits et que leur charge est plus élevée ; on augmente cette charge en ajoutant à la solution une petite quantité d'acide, s'il s'agit des métaux inoxydables, ou de soude, s'il s'agit de métaux donnant des suspensions d'hydroxydes ; on diminue la stabilité par la présence d'électrolytes dissous dans le liquide suspenseur, et en élevant la température.

La viscosité du liquide suspenseur ayant une grande influence sur la stabilité, on mélange fréquemment à ce liquide des corps qui, sans influence sur le pouvoir ionisant du liquide, augmentent sa viscosité ; ce sont généralement des colloïdes hydrophiles tels que gomme, gélatine, glycogène, albumine, etc.

En dehors de l'action de ces substances colloïdales qui semblent n'agir que pour augmenter la viscosité du liquide suspenseur des granules, et des électrolytes qui fournissent la charge de ces granules, il est nécessaire de parler aussi de l'action de certains corps non électrolytes qui facilitent la suspension et la stabilisent.

Graham [1] avait observé que si on ajoute de la potasse à un mélange de chlorure de cuivre et de sucre en solution, la liqueur obtenue semble contenir un corps colloïdal : en effet on peut enlever par la dialyse le chlore et le potassium, et il reste sur le dialyseur un colloïde formé d'oxyde de cuivre uni à deux fois son poids de sucre. La suspension de ce corps est facilement pectisée et donne un coagulum contenant 1/2 sucre et un d'oxyde de cuivre. Riffard [2] a obtenu de cette manière un sucrate de fer par l'action de l'ammoniaque sur un sel de fer en solution sucrée.

Le même auteur a observé l'action analogue du sucre sur l'oxyde de fer et l'oxyde d'uranium.

[1] Graham, *Journ. Chem. Soc.* **15**, p. 253, 1862.
[2] Riffard, C. R. **77**, p. 1103, 1873.

Grimaux (1) a constaté que la glycérine ajoutée à une solution de sel de fer empêchait l'hydrate ferrique de précipiter.

Weisberg (2) trouva que le silicate de calcium est soluble dans une solution de sucre. Lobry de Bruyn (3) a préparé des suspensions colloïdales de chromate et de chlorure d'argent en présence de sucre.

Enfin le sucre ajouté à des suspensions d'argent obtenues par l'arc électrique agit comme dispersif et stabilisant.

Si on admet, comme on le fait généralement, que l'action du sucre provient de ce qu'il y a formation de sucrates ou saccharates, il faudrait en conclure que dans le cas des suspensions d'argent métallique que les granules doivent être au moins partiellement oxydés.

10. Couleurs des suspensions. — Les suspensions n'ont pas généralement la même coloration suivant qu'on les examine par transparence ou par réflexion. La grande majorité des suspensions est d'une couleur brune par transparence et noire par réflexion.

Nous donnons dans le tableau II, les couleurs de suspensions d'un grand nombre de métaux dans l'alcool isobutylique ; les éléments de ce tableau ont été publiés par Svedberg (4).

On voit d'après ce tableau que peu de suspensions ont une couleur qui soit nettement caractéristique du métal ; néanmoins les suspensions d'or obtenues par une méthode électrique sont d'une couleur violette qui leur est spéciale.

On connaît les suspensions d'or sous trois couleurs distinctes : rouge, violet et bleu, suivant la manière dont elles sont préparées, chimiquement ou électriquement.

Svedberg a réussi à obtenir des suspensions dans l'éther refroidi à —84° des métaux alcalins potassium, rubidium, césium ; ces suspensions sont d'un rouge foncé tirant sur le pourpre ; le rouge

(1) Grimaux, C. R. **98**, pp. 1485, 1540, 1884.
(2) Weisberg, *Bull. Soc. Chim.*, Paris (3), **15**, p. 1907, 1896.
(3) Lobry de Bruyn, *Berich.* **35**, p. 3079, 1902
(4) The Svedberg, Inaugural Dissertation. Nova Acta. Soc. Scient. Upsala. Série vol. 2, N° 1, décembre 1907.

est d'autant plus vif que le métal est d'un poids moléculaire plus élevé.

TABLEAU II

COULEURS DES SUSPENSIONS DANS L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE		
MÉTAUX EN SUSPENSION	PAR TRANSPARENCE	PAR RÉFLEXION
Al.	Noir.	Gris-noir.
Va, Ta, Cr, Mn, Mo, Tu, Ur, Ca, Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt, Sr.	Brun-noir.	Noir.
Tl, Pb, Bi, Te.	Brun.	Noir.
Mg, Cd..	Brun.	Gris.
Si.	Brun-jaune.	Gris-foncé.
Sb, Sn, Zn, Hg, Ba..	Brun-rouge.	Gris.
As.	Brun-rouge.	Brun-noir.
Se.	Rouge-cinabre.	Gris-blanchâtre.
Ag.	Brun-verdâtre.	Noir.
Cu.	Noir-verdâtre.	Bleu-noir.
La, Cé.	Noir-violacé.	Noir.
Au.	Violet-foncé.	Noir.

Suivant la théorie donnée par Ostwald (1) la couleur des suspensions colloïdales varie avec les dimensions des granules qu'elles contiennent et ce changement s'effectue dans le sens rouge, jaune ; vert-jaune ; vert ; bleu ; violet, quand le diamètre des particules va en croissant ; les expériences de l'auteur portant sur des matières colorantes, il observait que sous l'influence de certains réactifs, des suspensions à gros granules passaient à l'état de suspensions à granules fins, dites suspensions colloïdales, puis enfin à l'état de liquides optiquement vides ; en même temps que s'opérait ce morcellement des granules la couleur du liquide observée au spectroscope montrait un déplacement du maximum d'absorption orienté du violet vers le jaune.

Il paraît bien, malgré les critiques de M. Harrison (2) qui a observé des cas où le changement de couleur se produisait à l'in-

(1) Ostwald, *Zeits. f. Chem. Ind. Koll.*, **3**, p. 132, 1912.
(2) W. Harrison, *Journ. Sty Dyers*, 7, 1917.

verse de celui indiqué par Ostwald, que, en règle générale, la longueur d'onde des rayons au maximum d'absorption augmente quand le diamètre des particules diminue.

D'ailleurs Stoeckl et Vanino (1) avaient étudié les changements de couleurs produits dans les suspensions d'or qui passent du bleu au rouge lorsqu'on les soumet à l'action d'un électrolyte et avaient constaté que ce changement correspondait à un accroissement de grosseur des granules. C'est cette observation qui a été utilisée par Hardy (2) pour comparer l'influence des différents électrolytes sur les suspensions d'or ; il employait à cet effet une suspension bien purifiée par dialyse et en milieu d'eau distillée très légèrement acide. La suspension était bleue ; en faisant agir des solutions au 1/200 normale de différents électrolytes il a pu sérier ceux qui produisaient instantanément le virage du bleu au rouge et ceux qui étaient sans effet. Les sels de la première catégorie sont :

$$Al^2(SO^4)^3 - CuSO^4 - CuCl^2 - Cd(AzO^3)^2$$
$$MgSO^4 - BaCl^2 ;$$

ceux qui sont sans effet sont :

$$NaCl - Na^2SO^4 - K^2SO^4.$$

Dans un travail théorique Mie (3) a étudié l'optique des milieux troubles et, en particulier, des suspensions colloïdales des métaux et il est arrivé à différentes conclusions assez intéressantes pour le cas des suspensions d'or.

En général, tant que la dimension des particules ne dépasse pas 100 mμ, la lumière diffusée latéralement se compose uniquement du rayonnement de Rayleigh, son maximum de polarisation est égal à 100 pour 100 et se trouve dans l'azimut de 90° ; si la dimension des particules augmente la quantité de lumière polarisée diminue et le maximum s'écarte de 90° ; pour des particules de 160 mμ, l'angle est de 110° et pour 180 mμ, il est de 120°.

(1) Stoeckl et Vanino, *Zeits. f. Phys. Chem.* **30**, p. 98, 1899.
(2) Hardy, *Proc. Roy. Sty*, **66**, p. 110, 1900.
(3) Mie, *Ann. der Phys.* **25**, p. 377, 1908.

Les grosses particules d'or diffusent des rayons jaunes rougeâtres et colorent la suspension en bleu.

A concentration invariable, le rayonnement diffusé des suspensions très fines est proportionnel au volume d'une particule. Dans les suspensions plus grossières, il croît plus lentement avec le rayon des particules et atteint un maximum dont la position dépend de la longueur d'onde.

La couleur de la lumière diffusée est le bleu violet conformément à la loi de Rayleigh si les particules sont parfaitement conductrices ou parfaitement blanches et très petites. Des particules plus grosses diffuseraient une lumière presque blanche avec une légère coloration dont la nuance dépend de leur grosseur.

Le rayonnement diffus des particules d'or est beaucoup plus intense, en général, que celui des particules conductrices.

En général aussi, l'absorption par les suspensions d'or dépend du pouvoir absorbant et réfléchissant de l'or métallique. Quand, en suspension, l'absorption l'emporte sur la diffusion, la suspension est rouge rubis, celles qui diffusent fortement paraissent bleues par transparence, parce que l'or réfléchit surtout le rouge-jaune.

La lumière diffusée étant d'autant plus grande que les particules sont plus grosses, on arrive donc à cette conclusion conforme aux précédentes que les suspensions bleues d'or sont formées de granules plus gros que les suspensions rouges.

On peut rapprocher de ces faits l'expérience très curieuse signalée par Long (¹) qui a préparé des suspensions colloïdales d'or de trois couleurs différentes : rouges, bleues et pourpres, par des méthodes électriques.

Il a reconnu que les granules rouges se dirigent vers la cathode (électropositifs) mais que si on laisse le courant subsister quelque temps les granules deviennent bleus et se dirigent vers l'anode (électronégatifs).

Si on opère sur une suspension bleue, on a le déplacement vers l'anode sans que le passage prolongé du courant modifie l'effet obtenu.

(¹) Long, *Journ. de P'*   *et de Chim.* (7), 9, p. 463 1914.

Les suspensions colloïdales pourpres montrent les deux actions, ce qui indique qu'elles sont formées de granules bleus et rouges mélangés ; après le passage prolongé du courant, tous les granules sont devenus bleus et sont localisés à l'anode.

Des variations de couleurs de suspensions sont également observées sur l'argent suivant les conditions de sa préparation. Les suspensions d'argent dans l'eau sont brunes tirant sur le rouge par transparence, l'addition d'une trace d'électrolyte les rendent verdâtres, puis elles laissent déposer l'argent. Rebière [1] attribue ce changement de couleur aux variations qui se produisent dans le liquide intergranulaire ; il a constaté que ce liquide était d'autant plus vert qu'il était plus conducteur électriquement et que, par conséquent, il contenait plus d'ions libres. Les ions libres proviennent d'oxyde d'argent dissous. Même dans la préparation électrique par l'arc dans l'eau pure, il y a une certaine quantité d'oxyde d'argent formé. D'ailleurs, les variations de couleurs ne sont pas uniquement dues à l'oxyde d'argent, elles suivent aussi la variation de grosseur des grains ; Rebière a observé que les solutions brunes sont à granules plus fins que les solutions vertes ; à l'ultramicroscope, les solutions brunes présentent des granules rouges, verts et jaunes, tandis que les solutions vertes n'ont surtout que de ces derniers.

11. Propriétés optiques des suspensions et dimensions des granules. — En se basant sur ce fait que les théories optiques permettent d'assumer aux plus petites particules capables de polariser la lumière qu'elles réfléchissent une dimension 50 à 100 fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Lebry de Bruyn [2] conclut que les plus petits granules présentant l'effet Tyndall, pour une lumière incidente de longueur d'onde 500 mμ (bleu du spectre), doivent avoir des dimensions comprises entre 5 et 10 mμ. Comme, d'autre part, Van der Waals estime que le diamètre des molécules gazeuses ordinaires est de 0,1 à 0,3 mμ,

(1) Rebière, C. R. 148, p. 354, 1909.
(2) Lebry de Bruyn, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 19, p. 251, [illegible]0.

que Jager assigne à la molécule de chlore le diamètre 0,6 mμ et que les molécules des corps dissous peuvent être sensiblement plus grosses, l'auteur en conclut qu'il n'existe pas une limite exacte entre les vraies solutions et les suspensions, que le criterium d'homogénéité ou d'hétérogénéité n'existe pas et qu'il est possible de passer d'une façon continue de solutions vraies à de simples suspensions de granules.

Cette vue semble justifiée par les expériences faites par Ostwald sur les matières colorantes dont nous avons parlé au paragraphe précédent ; elle fait comprendre aussi comment en diminuant les dimensions des particules, c'est-à-dire en tendant vers la dissolution, on augmente considérablement la stabilité de la suspension.

Il paraît probable toutefois que, même dans le cas où les granules, par un morcellement de plus en plus grand, diminueraient de grosseur au point de n'être plus que monomoléculaires, ils se trouvent encore par rapport au liquide qui les porte, dans une situation différente des molécules en solution véritable puisque l'action des coagulants sur les suspensions persiste lorsque celles-ci paraissent optiquement vides tant pour la lumière dispersée que pour l'ultramicroscope.

Quoi qu'il en soit, de la réalité de l'hypothèse de Lobry de Bruyn qu'il est difficile de vérifier, l'application de la théorie de J.-J. Thomson a été faite à des suspensions colloïdales d'or rouge, de platine et d'argent, par F. Ehrenhaft (1) en examinant ces suspensions au spectrophotomètre. Il a déterminé la position des bandes d'absorption de ces suspensions et il a trouvé pour leur longueur d'onde moyenne :

Or rouge	$\lambda = 520$ mμ environ	
Platine	$\lambda = 480$ mμ —	
Argent	$\lambda = 380$ mμ —	(ultra-violet).

L'absorption pour les suspensions d'or s'éloigne d'autant plus de l'ultra-violet que la couleur est plus sombre et noirâtre.

(1) Ehrenhaft, *l* [illegible] *nn. II*, p. 489.

Le rayon a des particules supposées sphériques étant lié à leur période propre de vibration et à l'indice n du milieu diélectrique qui les entoure (ici l'eau distillée) par la relation :

$$a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4\pi n}$$

on peut déterminer la valeur de a connaissant λ, on trouve ainsi pour les métaux étudiés :

Or	de 49 à 52 mμ
Argent	38 —
Platine	48 —

Pöschl [1] indique une méthode d'estimation de la grosseur des granules qui consiste à déterminer la masse A de matière en suspension contenue dans l'unité de volume et à dénombrer la quantité n de granules existant dans le même volume ; le rapport $\frac{A}{n}$ donnera la masse de chaque granule et on en pourra déduire le diamètre en faisant l'hypothèse qu'ils sont sphériques et que leur densité est celle de la substance d'origine à l'état compact. Le point délicat est le dénombrement des granules, car étant donné leurs mouvements continuels, il est difficile de les compter s'ils sont nombreux ; on doit donc diluer la liqueur jusqu'à ce que le volume considéré, qu'on peut voir en entier dans le champ du microscope, ne contienne plus qu'un nombre de granules assez faible pour pouvoir être estimé au premier coup d'œil.

En fait, il n'existe actuellement aucune méthode directe permettant la mesure des granules colloïdaux, mais les expériences de Mayer, Schœffer et Terroine [2] permettent de fixer, dans le grossissement progressif qu'on peut leur faire subir par différents agents, des étapes successives dont on peut tirer l'ordre de grandeur des granules, ainsi qu'Ostwald l'a fait plus tard pour les matières colorantes.

(1) Pöschl, *The Chemistry of Colloïds*, p. 78, London, 1910.
(1) Mayer, Schœffer et Terroine, C. R. 145, p. 918, 1907.

Les métaux préparés par la méthode de Bredig, en solutions légèrement alcalines, sont négatifs et très stables ; par contre, si on acidifie, on précipite. Ces auteurs ont pu constater que pour une certaine dose d'alcali on obtient des suspensions amicroscopiques c'est-à-dire optiquement vides. Si alors on ajoute des traces d'acide, de façon à les rendre de l'ordre de 1/25000 N. d'HCl, on voit peu à peu apparaître des grains d'abord à peine visibles, puis ultramicroscopiques. La suspension peut subsister dans cet état très longtemps ; l'action se produit encore pour des doses plus faibles, mais beaucoup plus lentement.

12. Coagulation ou floculation. — La coagulation, qu'on nomme quelquefois la floculation, d'une suspension est le phénomène qui prend place lorsque celle-ci perdant sa stabilité pour une cause quelconque, les granules augmentent de grosseur en s'accolant les uns aux autres jusqu'à ce que leur charge allant en diminuant et les mouvements browniens tendant à s'annuler, ces granules retombent sous le coup de la gravitation et s'accumulent au fond du vase lorsqu'il s'agit des métaux dont la densité est toujours plus élevée que celle du milieu de suspension.

Il est évident que même dans une suspension stable les granules sont toujours soumis aux lois de la pesanteur, mais ils se comportent comme les molécules d'un gaz qui tendent à s'écarter les unes des autres, phénomène qui se traduit par une pression sur l'enveloppe qui les contient, toutefois, dans les gaz, comme dans les solutions, la gravitation a pour effet d'augmenter la densité dans les couches basses qui supportent la pression des couches supérieures. La même chose se produit dans les suspensions et lorsqu'on les laisse longtemps au repos, les granules se concentrent peu à peu vers la partie inférieure.

On augmente considérablement cet effet par la centrifugation suspensions ; c'est, d'ailleurs, un moyen employé dans la ique courante que de centrifuger les suspensions qui viennent re préparées afin de les débarrasser des plus gros granules qui eraient déposés plus lentement sous la seule action de la nteur.

Dans la coagulation par les électrolytes, le pouvoir de coagulation d'un sel est déterminé par la valence de l'un de ses ions ; l'ion qui intervient dans ce cas est celui qui est de signe opposé à celui des granules.

Nous avons décrit le travail fait par Hardy (§ 10) sur les suspensions d'or soumises à l'action de différentes solutions salines ; ses expériences se sont étendues à d'autres suspensions et voici les résultats obtenus dans le cas de l'hydrate ferrique ; les sels sont employés en solution d'un gramme-molécule dans 100 litres d'eau.

HYDRATE FERRIQUE NEUTRE (ÉLECTROPOSITIF)

SELS COAGULANTS	SELS SANS EFFET
$Al^2(SO^4)^3$. — $CuSO^4$. — $MgSO^4$ K^2SO^4. — Na^2SO^4	$CuCl^2$. — $Cd(AzO^3)^2$. — $NaCl$ $BaCl^2$

Les sels qui sont portés pour être sans effet, ne le sont naturellement que d'une façon relative ; c'est-à-dire qu'avec la quantité de solution saline ajoutée dans tous les cas, on a, dans certains cas, coagulation et pas dans d'autres. On peut opérer autrement et chercher dans chaque cas la quantité de solution nécessaire à ajouter pour obtenir la coagulation. Dans le même cas de l'hydrate ferrique voici les résultats obtenus :

CONCENTRATIONS NÉCESSAIRES
POUR OBTENIR LA COAGULATION DE L'HYDRATE FERRIQUE

K^2SO^4	1 molécule-gramme dans	4 000 litres
$MgSO^4$	—	4 000 —
$BaCl^2$	—	10 —
$NaCl$	—	30 —
$Cd(AzO^3)^2$	—	50 —

Dans le cas de l'hydrate ferrique qui est électro-positif c'est l'ion négatif de l'électrolyte qui joue un rôle dans la coagulation ; on remarquera donc l'influence considérable de l'ion SO^{4--} divalent à côté des ions Cl^- et AzO^{3-} qui ne sont que monovalents.

Cet extraordinaire accroissement du pouvoir coagulant avec le

valence de l'ion actif avait été tout d'abord observé par Schulze (1) puis par Picton et Linder (2).

Il est évident que les pouvoirs coagulants représentés par les concentrations des sels en solution, ne donnent pas des éléments de comparaison simple, puisque dans la solution n'agit que la partie du sel qui est dissociée et que la grandeur de cette partie dépend non seulement du sel lui-même mais encore du degré de dilution dans l'eau. On a cherché à suivre de plus près la question, en comparant non pas les concentrations des solutions qui produisent le même effet, mais les conductibilités spécifiques de ces solutions.

La conductibilité électrique d'une solution C est :

$$C = n\alpha (u + v)$$

n étant le nombre de molécules, α le coefficient de dissociation et $(u + v)$ la somme des vitesses absolues de chacune des espèces d'ions ; or, le produit $\alpha (u + v)$ est la mesure numérique de l'activité chimique d'une substance dissoute à un certain degré de concentration et dans tous les cas des ions monovalents H^+ ou OH^-, on peut admettre qu'elle est proportionnelle au pouvoir coagulant ; mais dans le cas des sels, il faut tenir compte de la valence de l'ion efficace et Hardy a proposé d'exprimer le pouvoir coagulant K par la relation :

$$K = n\alpha (u + v) A^x$$

où x est positif et croît rapidement avec la valence de l'ion dont le signe est l'opposé de celui des particules.

(1) Schulze, *Journ. f. prakt. Chem.* **25**, p. 431, 1882.
(2) Linder et Picton, *Journ. Chem. Sty.* 67, p. 63, 1895.

CHAPITRE II

MODES CHIMIQUES DE PRÉPARATION

13. Conditions générales de préparation des suspensions. — Pour toute une catégorie de corps colloïdaux qui se gonflent dans le liquide où on veut les mettre en suspension, on arrive très facilement à l'obtenir, soit qu'elle se fasse spontanément, soit qu'on y adjoigne le concours de l'agitation mécanique ou celui de la chaleur. Cette catégorie comprend presque exclusivement des matières organiques telles que l'albumine, la gélatine, la gomme arabique, l'amidon, le caoutchouc, la fécule, l'agar-agar, les savons, etc. ; mais les métaux et même leurs oxydes ne font pas partie de cette série de substances qui absorbent le liquide au point de perdre toute leur consistance et de se séparer de soi-même, en fines particules qui demeurent à l'état dispersé.

Il y a une autre série de corps qui ne se désagrègent pas naturellement au contact des liquides mais qui, une fois désagrégés, ont plus de tendance à rester sur toute leur surface en contact avec le liquide qu'à se réagglomérer. La condition principale à remplir pour le solide et le liquide est que le solide soit totalement insoluble dans le liquide.

Choisissons un exemple, le soufre est insoluble dans l'eau et peut donner des suspensions d'une extrême finesse de granule. On peut, en particulier, préparer des suspensions de la manière suivante (1) : On dissout du soufre dans un liquide qui soit à la

(1) P. Bary, *Brev. Franç.*, 11, septembre 1918.

fois un de ses dissolvants et qui soit soluble dans l'eau, l'acétone, par exemple, qui dissout environ 2 pour 100 de soufre. Cette solution obtenue on la projette par petites quantités dans un bac d'eau fortement agitée. Chaque goutte de solution acétonique se dissout dans l'eau et abandonne la quantité de soufre qu'elle contenait ; ce soufre est devenu insoluble dans ce milieu très aqueux et reste à l'état de fins granules en suspension dans le liquide. On obtient ainsi très simplement une liquide de couleur laiteuse, qu'on peut filtrer sans produire aucun changement et dont il suffit de faire évaporer l'acétone pour obtenir une suspension très stable de soufre dans l'eau.

Une pareille méthode n'est évidemment pas applicable aux métaux, ni à leurs oxydes (en dehors des alcalins) qui ne sont solubles dans aucun corps liquide sans réaction chimique.

Mais c'est une méthode tout à fait comparable à celle qui a été employée par Graham pour une quantité d'hydroxydes ou d'acides métalliques (hydrate ferrique, hydrates d'alumine, de manganèse, de chrome, de titane, de tungstène, etc., acides salicique, molybdique, stannique, etc.) qui consistait à mettre les corps qu'on veut avoir à l'état dispersé, en présence d'acide chlorhydrique dilué à l'intérieur d'un dialyseur. L'oxyde de fer, par exemple, est peu à peu dissous par l'acide chlorhydrique, mais le chlorure formé est hydrolysé en partie

$$FeCl^3 + 3H^2O = Fe(OH)^3 + 3HCl.$$

L'hydrate ferrique, qui est colloïdal, a une vitesse de diffusion au travers de la membrane du dialyseur, beaucoup plus faible que HCl et au bout d'un certain temps, il reste seul dans la suspension.

Des méthodes purement chimiques de double décomposition donnent les mêmes résultats, il suffit pour qu'elles fonctionnent, que le colloïde formé dans la masse du liquide et en solution suffisamment diluée, ne se trouve pas en présence d'électrolytes dont l'effet serait de le coaguler.

C'est ainsi que beaucoup de méthodes de préparation chimique sont basées sur la réaction de composés organiques ou organo-métalliques : Péan de Saint-Gilles (acétates), Grimaux (éthylates), etc.

C'est également par une méthode analogue qu'on prépare chimiquement les suspensions métalliques en réduisant un sel du métal dans sa solution diluée et en choisissant des réactifs qui ne soient pas susceptibles de coaguler le produit formé. On a pu obtenir à peu près tous les métaux à l'état de suspensions en employant suivant les cas comme agents réducteurs de leurs sels soit les acides lysalbanique et protalbanique (Hanriot, C. Paal), soit le formiate de sodium (C. Winkler), soit l'hydrate d'hydrazine ou le chlorure d'hydroxylamine (Alex. Gutbier), soit l'acraldéhyde (Nicola Castoro), etc.

On voit, d'une façon générale, que les conditions de préparation des suspensions s'accordent bien avec l'exposé que nous avons donné des conditions électriques nécessaires pour obtenir des suspensions stables.

D'ailleurs à côté des méthodes chimiques de préparation, certains auteurs ont indiqué des modes différents de production, qui montrent que les corps en suspension ne sont pas dans un état physique spécial autre que celui qui correspond à une extrême division.

G. Wegelin (1) a pu obtenir des suspensions stables de silice, d'antimoine, d'acides tungstique et molybdique, de trioxyde et de pentoxyde de vanadium, simplement en pulvérisant longtemps et finement les substances dans un mortier d'agate ; dans certains cas, le travail était facilité par l'adjonction d'un peu d'eau à la poudre, pour beaucoup d'autres substances, le résultat a été tout à fait négatif.

Un autre mode de préparation a été donné par Kimura (2) qui a observé que lorsqu'on chauffe un métal dans la flamme d'un bec Bunsen et qu'on le plonge brusquement dans de l'eau distillée, on obtient un liquide qui contient un grand nombre de particules animées de mouvements browniens.

L'auteur a obtenu de cette manière des suspensions avec le platine, l'argent, le cuivre, l'aluminium, le zinc, l'étain, le bismuth et le plomb.

(1) G. Wegelin, *Koll. Zeit.* **14**, p. 65, 1914.
(2) Kimura, *Journ. de Pharm. et de Chim.* (7), **9**, p. 464, 1914.

Sous l'influence du courant les granules en suspension se séparent et se portent les unes vers l'anode et les autres vers la cathode, ce qui semble indiquer un mélange de granules de métal et d'autres d'hydroxyde du métal.

Lorsqu'on chauffe le zinc dans la flamme oxydante du Bunsen les granules sont électropositifs et ils sont au contraire, électronégatifs si on chauffe le métal dans la flamme réductrice. Le même résultat a été obtenu par l'auteur pour le nickel, le cuivre, l'aluminium, le bismuth, l'étain et le plomb.

*14. — **Préparation chimique de l'argent colloïdal.*** — On n'a réellement compris l'intérêt que pouvait présenter ce corps qu'après les travaux de Carey Lea et surtout après les expériences de Bredig, mais il était connu et avait été préparé bien longtemps avant. Dès 1839, F. Wöhler (1) avait observé qu'en chauffant du chlorure d'argent dans un courant d'hydrogène à 100°, le sel primitivement blanc se noircit progressivement et est alors susceptible de se tenir en suspension dans l'eau en donnant un liquide brun-jaune. En ajoutant un acide, la suspension présente sur le fond du vase, après quelque temps, un dépôt brillant d'argent métallique. Wöhler regardait cette suspension comme contenant un sel d'un sous-oxyde d'argent. En opérant d'une manière analogue sur le citrate d'argent, il obtint une suspension rouge-vin, qui devient verte lorsqu'on la chauffe et se précipite à l'état métallique.

Cet argent colloïdal, ainsi préparé, mais ensuite purifié par dialyse donne des suspensions beaucoup plus stables que celles obtenues par Wöhler et elles exigent pour être coagulées des quantités beaucoup plus importantes d'acides ou d'électrolytes.

L'existence admise par Wöhler de sels argenteux a été très discutée par von Bibra (2), Fowler (3), Muttmann (4), Pillitz (5) et

(1) F. Wöhler, voir *The Chemistry of Colloids* de Pöschl, p. 59, Londres, 1910.
(2) Von Bibra, *J. für prakt. Chem.* (2), **12**, p. 39, 1875.
(3) Fowler, *Chem. Soc.*, p. 416, 1887.
(4) Muttmann, *Bericht.* **20**, p. 986, 1887.
(5) Pillitz, *Zeits. f. Anal. Chem* . 27 et 496

semble encore aujourd'hui assez indécise ; toutefois, on doit citer les expériences de O. von der Pfordten ([1]) qui a obtenu des combinaisons argenteuses en employant deux moyens différents de réduction à réaction lente ou modérée, le premier agit en liqueur neutre, le second en solution ammoniacale.

1° *Réduction par l'acide tartrique.* — Si à une dissolution très étendue de tartrate de sodium on ajoute une solution de nitrate d'argent, jusqu'à une certaine limite, aucun précipité n'a lieu ; la liqueur étant additionnée goutte à goutte de soude caustique, on aperçoit d'abord quelques flocons d'hydrate d'argent, puis la liqueur s'éclaircit complètement, jaunit, devient rouge foncé et enfin se décolore de nouveau en laissant déposer un précipité noir très fin. Il faut avoir soin d'éviter les excès d'alcali, la liqueur doit rester constamment neutre. On peut opérer pratiquement de la manière suivante :

On prend plusieurs capsules dans chacune desquelles on met 1 500 centimètres cubes d'eau puis 20 centimètres cubes d'une solution de tartrate de sodium à 25 grammes par litre. On verse ensuite dans chaque capsule 2 grammes de nitrate d'argent et on agite jusqu'à éclaircissement, puis 2 centimètres cubes de lessive de soude à 40 grammes par litre ; on agite encore et on laisse reposer cinq heures. On décante le liquide dans une autre capsule et on recommence sur lui l'addition de 2 centimètres cubes de soude ; on peut opérer ainsi quatre fois de suite et on a alors précipité la totalité de l'argent à l'état de sel argenteux. C'est un corps noir que l'auteur considère comme le sel d'un acide organique.

2° *Réduction par l'acide phosphoreux.* — On dissout 10 grammes de nitrate d'argent dans 20 centimètres cubes d'eau et on ajoute de l'ammoniaque en agitant jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide ; on refroidit, puis on verse goutte à goutte 4 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide phosphoreux (une partie de $P(OH)^3$ cristallisé dans deux parties d'eau) ; on laisse déposer le précipité noir, on filtre à la trompe. La liqueur

([1]) Von der Pfordten, *Bericht.* **20**, p. 2554, 1887.

qui traverse le filtre est alcaline. Le précipité est lavé ; c'est un produit noir.

Un autre mode de préparation analogue a été appliqué par Schneider (1) et repris par Chassevent (2), il consiste à mélanger ensemble les solutions suivantes :

100 centimètres cubes de solution de nitrate d'argent à 10 pour 100 ;

100 centimètres cubes de solution de sulfate ferreux à 30 pour 100 ;

700 centimètres cubes d'une solution contenant 280 grammes de citrate de sodium cristallisé.

On obtient un précipité rougeâtre qu'on sépare de son eau ferrugineuse après une demi-heure de repos. On traite par l'eau distillée et on ajoute deux fois le volume d'alcool à 95° ; l'alcool provoque le précipité des substances qui s'étaient mises en suspension. On filtre sur une bougie Chamberland et le précipité qui est de l'argent colloïdal reste sur la bougie. Placé dans l'eau, cet argent donne des suspensions très stables.

L'étude faite par Carey Lea (3) reposait sur un produit préparé en traitant une dissolution de 40 grammes de soude caustique et de 40 grammes de dextrine dans deux litres d'eau, par 28 grammes de nitrate d'argent dissous également dans l'eau.

Danglois et Cothereaux obtiennent de meilleurs résultats par l'emploi de la méthode suivante :

On prépare trois solutions :

1° { 60 grammes, sulfate ferreux,
200 grammes, eau distillée.

2° { 100 grammes, citrate de sodium,
250 grammes, eau distillée légèrement alcalinisée.

3° { 20 grammes, nitrate d'argent,
180 grammes, eau distillée.

On mélange ensemble les deux premières solutions et on ajoute

(1) Schneider, *Bericht*, **25**, p. 1440, 1892.
(2) Chassevent, *Bull. Soc. Chim.* (3), **31**, p. 11, 1904.
(3) Carey Lea, *Sill. Ann. . rn. Science* (3), **37**, p [illegible] 1889.

ensuite la solution de nitrate d'argent. On obtient un précipité qu'on sèche à basse température dans le vide.

Ces produits faits par l'une ou l'autre méthode se présentent sous forme d'une poudre jaune ou brune extrêmement fine et en la plaçant dans l'eau, elle se met spontanément en suspension. Carey Lea a donné tout d'abord à ces corps dissous le nom d'argent allotropique, parce qu'il les considérait comme de simples modifications moléculaires de l'argent.

Les recherches de Prange (1) Barus (2) et Schneider (3) ont rendu invraisemblable la supposition de Carey Lea que toutes ces modifications soient des états allotropiques différents de l'argent. Dans l'intention de trancher la question P. Bachmetieff et P. Pentscheff (4) ont cherché à déterminer la chaleur spécifique de l'argent à couleur d'or de Carey Lea.

L'argent a été préparé par le mélange de dissolutions d'azotate d'argent à 5 pour 100, de sulfate de fer à 7 pour 100, de tartrate de potassium et de sodium à 14 pour 100. Le mélange des solutions d'argent et de tartrate donne un précipité de couleur orange, par addition de sulfate de fer il devient couleur de café. Après une heure de repos on le recueille sur un filtre en papier, on lave à l'eau distillée, on sèche à 70-80° C, après quoi, il prend la couleur de l'or.

La chaleur spécifique de cet argent a été trouvée variable; elle décroît après chaque échauffement et paraît tendre vers un minimum qui est la chaleur spécifique de l'argent ordinaire; toutefois pendant le repos, la chaleur spécifique augmente de nouveau. Entre 50 et 100° C, elle éprouve un accroissement brusque que l'on peut expliquer en partie par la présence d'un peu de tartrate qui fond dans son eau de cristallisation vers 70 ou 80° C.

Il semble que ces observations sont dues à ce que l'argent colloïdal est susceptible d'absorber par gonflement, à la dose de 2 ou

(1) Prange, *Rec. trav. ch. Belg.* **9**, p. 121, 1891.
(2) Barus et Schneider, *Zeit. Phys. Chim.* **8**, p. 278, 1890.
(3) Schneider, *Berich.* **23**, p. 1281, 1891.
(4) P. Bachmetieff et P. Pentscheff, *Sté. Phys. Chim. Russe*, **25**, p. 138, 1893.

3 pour 100, différents sels, et en particulier, les tartrates, et que ce gonflement diminue avec l'élévation de température.

En effet, depuis cette époque des analyses faites ont montré que ce produit contenait en petites quantités d'autres corps que l'argent métallique.

Em. Pozzi-Escot (1) dit à ce sujet qu'en réalité, le collargol n'est pas une véritable suspension d'un métal colloïdal : « c'est une suspension colloïdale d'un sel de l'acide collargolique, sel qui est excessivement riche en argent, puisqu'il en renferme jusqu'à 97 pour 100. »

Cette opinion a été émise par Hanriot (2) qui a trouvé par l'analyse que les collargols du commerce étaient des sels ammoniacaux d'un acide collargolique insoluble dans l'eau. Les collargolates d'argent et de cuivre seraient insolubles dans l'eau, alors que ceux de potassium et de sodium seraient, au contraire, solubles.

D'après ces résultats le collargol serait donc très différent de l'électrargol ou argent colloïdal obtenu par voie électrique. Toutefois cette opinion n'a pas été admise par tous, et, en particulier, Chassevent et Pasternak (3) ont montré que sous l'influence du courant l'argent en suspension se déposait soit au pôle —, soit au pôle +, suivant que la liqueur était acide ou alcaline, ce qui paraît exclure l'idée de la nature acide du produit et s'accorde, au contraire, avec les propriétés des autres colloïdes. Lottermöser (4) discutant les observations d'Hanriot conclut que les préparations d'argent colloïdal sont des mélanges d'argent à l'état granulaire et de quantités plus ou moins grandes d'autres colloïdes.

On peut encore obtenir l'argent colloïdal par différentes autres méthodes chimiques que nous allons passer rapidement en revue.

F. Kutspert (5) a obtenu des suspensions concentrées d'argent colloïdal de la manière suivante :

On ajoute à une solution de nitrate d'argent et de silicate de

(1) Pozzi-Escot, *La Métallothérapie colloïdale*, Paris, 1913, p. 68.

(2) Hanriot, *Bull. Soc. Chim.* (3), **29**, p. 259, 1903, **31**, p. 212 et 574, 1904.

(3) Chassevent et Pasternak, *Bull. Soc. Chim.* (3), **29**, p. 371, 543, 1155, 1903 ; **31**, p. 6, 1904.

(4) Lottermöser, *J. für Prakt. Ch.* **68**, p. 357, 1903.

(5) F. Kutspert, *Berichte*, **35**, p. 2815, 4066, 4070, 1901.

sodium une certaine quantité de formaldéhyde et on concentre ensuite au bain-marie ; on obtient alors une gelée qui donne avec l'eau une suspension d'argent colloïdal de couleur rouge carminée, la dilution doit être faite dans une proportion telle qu'on ait dans un litre d'eau un demi-centimètre cube de silicate de sodium, un centimètre cube d'une solution de nitrate d'argent au dixième et cinq centimètres cubes de formaldéhyde au soixantième.

C. Paal (1) a obtenu l'argent colloïdal en partant des albuminates de soude provenant du traitement des matières albumineuses du blanc d'œuf et de la caséïne par la soude ; on obtient ainsi des protalbinate ou lysalbinate de soude qu'on chauffe au bain-marie avec du nitrate d'argent en ajoutant une solution de soude caustique.

L'albumine agit comme un réducteur de l'argent ; par précipitations successives du métal par un acide et reprises par un alcalin on arrive à concentrer le produit en argent. Pour finir on purifie par dialyse la liqueur qui abandonne les matières qui peuvent diffuser, en particulier l'oxyde d'argent ammoniacal.

Les produits ainsi obtenus se mettent aisément en suspension dans l'eau ; ils sont d'aspect métallique. Les solutions dans l'eau sont très stables, mais précipitent par les acides, en donnant une matière analogue au pourpre d'argent, et de grande teneur en argent métallique.

A peu près à la même époque Alex. Gutbier (2) indique une méthode générale de préparation des métaux colloïdaux par réduction des sels au moyen de l'hydrate d'hydrazine. En réduisant ainsi une solution de nitrate d'argent on obtient une suspension d'argent de couleur variant du vert-olive au vert-lumière suivant la dilution. Cette suspension est assez stable et peut être concentrée par ébullition sans déposer.

Le même auteur observe que les suspensions d'argent ne peuvent être préparées par l'hydroxylamine ni l'acide hypophosphoreux, qu'il avait employés avec succès pour d'autres métaux.

(1) C. Paal, *Bericht.* **35**, p. 2206 et 2224, 1902.
(2) Alexander Gutbier, *Zeit. Anorg. Chem.* **32**, p. 347, 1902.

Par l'emploi de polyphénols, d'acide phénolique ou d'aldéhydes-phénols, Garbowski [1] a obtenu également des suspensions d'argent colloïdal et aussi d'or et de platine. Il observa que les phénols ont un pouvoir réducteur pour les sels de ces métaux d'autant plus élevé que le nombre d'OH de leurs molécules est plus grand et que ce pouvoir est atténué par la présence des groupes COOH.

15. Or, Platine, Palladium, Osmium, Iridium, Rhodium, Ruthénium. — L'or est probablement le premier des métaux qui ait été connu à l'état colloïdal, il constituait ce que les alchimistes nommaient l' « *or potable* » ou « *eau dorée* ». Voici le mode de préparation indiqué par Nicolas Lemery [2] :

« On peut en battant plusieurs jours de suite et triturant fort bien l'or en feuilles dans un mortier de verre avec un pilon de verre, y ajoutant un peu d'eau commune de temps en temps, le rendre si divisé et si léger, que l'eau commune le soutiendra et le dissoudra en sorte qu'il passera avec l'eau par les pores des filtres ordinaires. »

« A la vérité cette dissolution ne sera pas bien parfaite, car si on la garde quelques années, on s'apercevra que des particules d'or s'en précipiteront au fond du vaisseau. Il est à remarquer que sur le filtre où passera cette eau dorée ou dissolution d'or, il restera une bourbe bleuâtre qui vient apparemment d'une portion de l'or la plus difficile à atténuer mêlée avec du verre qui s'est détaché du mortier pendant la trituration. »

L'or potable était également obtenu par voie chimique ; on trouve dans le Dictionnaire de Chymie de Macquer [3] la préparation suivante qu'il dit être extraite du Dispensaire de la Faculté de médecine de Paris. Elle consiste à mêler et agiter 16 parties d'huile essentielle de romarin avec une partie d'or dissous dans l'eau régale et à séparer ensuite exactement l'eau régale dépouillée d'or d'avec l'huile essentielle qui en est chargée, et à dissoudre cette dernière dans le quintuple de son poids d'esprit de vin

(1) Garbowski, *Berich.* **36**, p. 1214, 1903.
(2) Nicolas Lemery, *Cours de Chymie*, p. 77, 1730.
(3) Macquer, *Dictionnaire de Chymie*. Or, 1778.

rectifié. On pourrait faire de l'or potable avec toute autre huile que celle de romarin.

Enfin pour terminer la question de l'origine de l'or colloïdal, signalons un ouvrage de Olauf Borrichius (1), savant danois mort en 1690, qui prétend qu'une lame d'or rougie au feu et éteinte brusquement dans l'eau un grand nombre de fois donne à cette eau une saveur astringente qui semble indiquer une forte dissolution de l'or dans l'eau. Cette méthode étant analogue à celle indiquée bien longtemps après pour d'autres métaux par Kimura, méthode dont nous avons parlé (§ 13), il ne semble pas douteux que l'observation faite par Borrichius était exacte, malgré qu'elle ait été discutée par Macquer qui incriminait l'impureté probable de l'or ou de l'eau.

Oberkampf (2) ayant fait passer pendant longtemps un courant d'hydrogène dans une solution étendue de chlorure d'or, constate qu'il y avait réduction de l'or, ce qu'on observait par le changement de couleur du liquide qui passait à un rouge pourpre semblable à la couleur du vin, sans toutefois qu'il se forme de précipité. En laissant très longtemps la liqueur sous une cloche hermétique, on ne constate pas de changement de coloration, mais il se forme au fond du vase un léger dépôt.

Ce dépôt qui lui-même paraissait pourpre, si on le décante et qu'on le reprenne par l'eau, donne une suspension bleue que l'auteur considère comme caractéristique de l'or en suspension.

La liqueur soumise à l'action de la chaleur devient jaune et il se forme à la surface des traces métalliques. La capsule prend ensuite la couleur violette ayant le reflet métallique. Par l'action de l'acide chlorhydrique, cette coloration disparaît et on retrouve la suspension d'or.

Le même auteur obtint des résultats analogues par la réduction de solutions étendues de chlorure d'or par l'hydrogène phosphoré.

Plus tard, Berthier (3) prépara des suspensions d'or par réduction

(1) Olauf Borrichius, *Traité de la Sagesse d'Hermès et des Égyptiens*, 1674.

(2) Oberkampf, *Ann. de Chimie*, **80**, p. 141, 1811.

(3) Berthier, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), **7**, p. 74, 1843.

de sels d'or par l'anhydride sulfureux et par les sulfites. Il obtient ainsi des suspensions qui paraissent bleuâtres par transparence. En constatant que ces suspensions portées à l'ébullition laissent précipiter l'or sous forme de poudre brune, il pensa que cette propriété pourrait être utilisée à la séparation de l'or d'autres métaux comme le cuivre ou le platine.

En 1857, Faraday (1) signala qu'une solution diluée de chlorure d'or était réduite graduellement par le phosphore blanc et donnait un liquide rouge-rubis qui se modifiait généralement avec le temps, mais qui parfois était assez stable pour se tenir en suspension assez longtemps.

On a depuis employé des méthodes variées de réduction. Zsigmondy (2) opère de la manière suivante pour obtenir des solutions rouges d'or :

On prend 25 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'or hydrochloré à 0gr,6 par litre, on l'étend de 100 à 150 centimètres cubes d'eau distillée et on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution normale de carbonate ou de bicarbonate de sodium ; on chauffe et dès que commence l'ébullition on éloigne la flamme et on ajoute 4 centimètres cubes d'une solution d'aldéhyde méthylique dans l'eau distillée à 1 pour 100 ; cette solution est ajoutée goutte à goutte mais assez vite et on agite fortement. La suspension qui se forme est d'abord colorée en rouge clair, puis en rouge foncé ; elle peut se maintenir sans changement pendant des mois. Zsigmondy a vérifié que l'or en suspension dans ce produit est de l'or métallique sans trace d'oxydation possible à déceler.

Le mécanisme de la réduction, dans ce mode de préparation, comporterait d'après von Naumoff (3) la production d'un hydroxyde d'or et d'un aurate de potassium et la suspension finale se produirait par réduction de l'aurate suivant la réaction :

$$2\,AuO^2K + 3\,H.COH + K^2CO^3 = 2\,Au + 3\,HCO^2K + KHCO^3 + H^2O.$$

(1) Faraday, *Phil. Trans.* **14**, p. 145, 407, 539, 1857.
(2) Zsigmondy, *Lieb. Ann. Chem.* **301**, p. 29, 1898.
(3) V. Naumoff, *Zeit. Anorg.* **3**, p. 38. 1914.

Lottermoser [1] a préparé des suspensions de Pt, Pd, Ir et Rh par réduction des sels de ces métaux au moyen de la formaldéhyde en présence de carbonate de sodium.

Gutbier [2] a obtenu des suspensions bleues d'or par réduction à froid du chlorure d'or en solution diluée (1 gramme par litre, neutralisé par le carbonate de sodium) au moyen de l'hydrate d'hydrazine. Quand la réaction est bien menée la suspension obtenue est stable, mais lorsqu'on a mis un excès d'hydrate d'hydrazine, l'or se dépose.

En opérant la réduction par l'acide phosphoreux, la suspension obtenue est vert-clair.

En employant comme réducteur le chlorhydrate d'hydroxylamine à froid, la suspension est bleue; mais si on emploie le même réducteur en solution assez diluée pour être obligé de chauffer pour obtenir la réaction, on a alors une suspension rouge. On peut avoir également la suspension violette dans des conditions intermédiaires d'expérience.

Voici d'ailleurs comment varient les couleurs en fonction des concentrations employées suivant les expériences de Gutbier et Resenscheck [3] :

On part de solutions de chlorure d'or d'une part et de chlorure d'hydroxylamine, d'autre part, à un gramme par litre chacun.

SOLUTION DE $AuCl^3$	SOLUTION DE $AzH^2OH.HCl$	COULEURS DE LA SUSPENSION
10^{cm^3}	$0,1^{cm^3}$	violet-rouge
↓	↓	↓
	$0,9^{cm^3}$	vire au violet
$10^{cm^3} + 10^{cm^3} H^2O$	$0,1^{cm^3}$	violet
↓	↓	↓
$5^{cm^3} + 50^{cm^3} H^2O$	$0,1^{cm^3}$	devient rouge
	$0,3^{cm^3}$	devient bleuâtre
$5^{cm^3} + 100^{cm^3} H^2O$	$0,1^{cm^3}$	rouge
$5^{cm^3} + 200^{cm^3} H^2O$	$0,2^{cm^3}$	bleu
$5^{cm^3} + 300^{cm^3} H^2O$	$0,1^{cm^3}$ à $0,2^{cm^3}$	passe du rouge au bleu foncé
$10^{cm^3} + 600^{cm^3} H^2O$	$0,1^{cm^3}$	↓ rose faible
↓	↓	rouge violacé
$20^{cm^3} + 600^{cm^3} H^2O$	$0,2^{cm^3}$	violet et bleu foncé

(1) Lottermoser, *Ueber Anorg. Koll.*, 1901, Stuttgart.

(2) Gutbier, *Zeit. Anorg. Chem.* **31**, p. 448; **32**, p. 346, 1902.

(3) Gutbier et Resenscheck, *Zeit. Anorg. Chem.* **39**, p. 112, 1904.

Les mêmes agents réducteurs ont été employés par Gutbier (1) pour le platine et le palladium. On obtient une suspension de platine par réduction d'un sel soluble de ces métaux tel que le chlorure par l'hydrate d'hydrazine. La suspension pour le platine est noire ou brune par transparence, suivant la concentration. Il n'a pas été possible d'obtenir l'extrait sec. L'hydroxylamine, ni l'acide hypophosphoreux n'ont pu remplacer l'hydrate d'hydrazine comme réducteur. Gutbier et Hofmeier (2) ont également obtenu le rhodium et le ruthénium par le même moyen que le palladium en partant du chlorure de rhodium absolument pur. La suspension possède une couleur brun foncé et donne par évaporation dans le vide une poudre brun noir.

L'obtention du rhuténium et de l'osmium colloïdaux, que les mêmes auteurs ont préparés, présente de nombreuses difficultés en raison de la grande oxydabilité de ces métaux à l'état finement divisé. On parvient cependant à les obtenir en partant du ruthéniate et de l'osmiate de potassium. mais on n'a jamais le métal pur, il est mélangé d'hydroxyde en proportions plus ou moins grandes.

Nicolas Castoro (3) obtient la réduction du sel d'or par l'acroléine. On opère avec une solution de chlorure d'or au 1/1000 dont on prend 500 centimètres cubes auxquels on ajoute quelques gouttes de carbonate de sodium pour être en milieu alcalin et 2 centimètres cubes d'une solution d'acroléine à 33 pour 100. La réaction s'opère à chaud et on obtient une suspension rouge pourpre très stable. En solution très diluée on a souvent des suspensions violettes.

Par ce même procédé, l'auteur a obtenu également des suspensions de platine, de palladium, d'osmium et de rubidium en employant l'aldéhyde acrylique.

L'alcool allylique donne des résultats analogues à ceux fournis par l'acroléine.

Vanino et Hartl (4) ont signalé l'action réductrice d'une culture

(1) Gutbier, *Zeit. Anorg. Chem.* **31**, p. 347; **32**, p. 106, 1902.
(2) Gutbier et Hofmeier, *Journ. f. Prak. Chem.* (2), **71**, p. 358, 452, 1905.
(3) Nicola Castoro, *Zeit. Anorg. Ch.* **41** [illegible] 1904.
(4) Vanino et Hartl, *B* [illegible] 362

d'aspergillus orysae ; c'est une moisissure du riz qui persiste au sein d'une solution de chlorure d'or et la réduit.

La méthode de Donau[1] consiste à faire passer de l'oxyde de carbone à chaud ou à froid dans une solution étendue de chlorure d'or, il se forme une coloration rouge qui devient de plus en plus intense.

La solution à 0,002 pour 100 est rouge pâle.

Celle à 0,05 pour 100 est rouge foncé.

L'oxyde de carbone agit de la même manière sur le chlorure de palladium.

Vanino[2] a également observé que l'hydrogène libre agit à froid sur les solutions de chlorure d'or pour les réduire, mais ce n'est qu'une action lente ; elle permet d'obtenir des suspensions rosées. Le même auteur signale l'action des alcools méthylique et éthylique comme réducteurs. La réaction se fait en un quart d'heure à chaud et en 18 ou 24 heures à froid. Il faut avoir soin d'employer du chlorure d'or et non du chlorure double d'or et de sodium.

Paal et Amberger[3] ont appliqué la méthode employée par Paal pour l'argent au moyen des acides protalbique et lysalbique extraits par ce dernier de l'albumine des œufs.

Voici la méthode indiquée par Paal pour la préparation de ces corps. On dissout 15 parties de soude dans 100 d'eau, on ajoute 100 parties d'albumine et on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution à peu près complète ; on acidule par l'acide sulfurique et on filtre pour séparer le précipité. La solution est neutralisée par la soude réduite à un petit volume par évaporation au bain-marie et acidulée à nouveau par l'acide sulfurique. La liqueur filtrée est soumise à la dialyse qui sépare le sulfate de sodium. Le produit restant sur le dialyseur est traité à chaud par l'eau de baryte qui précipite à l'état de sulfate.

Le liquide filtré est évaporé au bain-marie et additionné de plusieurs fois son volume d'alcool qui précipite en flocons blancs

(1) Donau, *Monas. J. Chem.* **26**, p. 525, 1905.
(2) Vanino, *Berich.* **38**, p. 463, 1905.
(3) Paal, *Berich.* **35**, p. 2195. 1901. — Paal et Amberger, *Berich.* **37**, p. 124, 1904; **38**, p. 1398, 1905.

le corps appelé par Paal acide lysalbique ; séché, il donne une poudre blanche soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool, qui représente en poids le quart environ de l'albumine employée.

Pour préparer le platine colloïdal, on opère de la manière suivante :

Dans 30 grammes d'eau on dissout 1 gramme de l'acide lysalbique obtenu precédemment, on alcalinise avec un petit excès de soude, on ajoute 2 grammes de chlorure platinique dissous dans un peu d'eau, puis un peu d'hydrate d'hydrazine. La liqueur se colore en dégageant des gaz. On laisse pendant 5 heures, puis on dialyse pour séparer les électrolytes et on évapore au bain-marie ; le produit séché dans le vide donne des lamelles noires, brillantes qui entrent en suspension dans l'eau en donnant une liqueur noire opaque qui est du platine colloïdal.

On obtient des résultats tout à fait semblables avec le palladium et le protalbate de sodium, de même qu'avec le tétrachlorure d'iridium et le lysalbate de sodium. Dans ces préparations, il faut favoriser la réduction par l'emploi d'amalgame de sodium ou simplement par un courant d'hydrogène gazeux.

Une expérience de Donau (1) a montré qu'en faisant brûler de l'hydrogène à la surface d'une solution très diluée d'un sel d'or, on obtenait une suspension colloïdale d'or qui se produisait par l'action réductrice de la flamme.

Cette flamme ayant lieu dans l'air, Hall et Pribans (2) ont pensé que l'action réductrice observée était due à la production de l'acide nitreux dans la combustion de l'hydrogène en présence de l'azote de l'air. Ils ont confirmé cette hypothèse en traitant une solution de chlorure d'or par l'acide nitreux (obtenu par l'acide sulfurique et le nitrite de sodium) et en produisant ainsi des suspensions pouvant aller du bleu au rouge en passant par le violet suivant la concentration de l'acide nitreux entre 0,00075 pour 100 et 0,000425 pour 100.

(1) Donau, *Vers. Deutsche Nat. Aertze*, Wien, 1913.
(2) Hall et Pribans, *Bericht.* 47, p. 1398, 1914.

On a observé pour l'or, comme nous l'avons vu pour l'argent, que le produit coagulé n'est pas exclusivement formé d'or et qu'il contient différentes impuretés dépendant de la manière dont la préparation a été faite. Il faut attribuer ces différentes impuretés à l'avidité qu'ont les colloïdes pour les sels ; d'ailleurs, cette absorption est la cause de la coagulation et les analyses faites sur les corps précipités de la suspension ne donnent pas la composition réelle des matières constituant les granules.

Toutefois en dehors des corps ou des ions qui se sont fixés sur les granules au moment de la coagulation et qui ont provoqué celle-ci, il est très fréquent et probablement général que les granules eux-mêmes à l'état de suspension ne sont pas formés uniquement de métal pur. Dans les suspensions où le liquide porteur est de l'eau aussi pure que possible on peut encore admettre la formation d'hydrures et d'hydroxydes.

En particulier, Paal et Gerum [1] ont montré que le platine et surtout le palladium, qui ont de grandes affinités pour l'hydrogène, en contiennent des quantités importantes lorsqu'ils sont en suspension, ainsi lorsqu'on chauffe une suspension colloïdale de ces corps, on a un dégagement d'hydrogène, mais cette restitution n'est qu'environ les trois cinquièmes de la quantité totale absorbée par les granules ; les deux cinquièmes restant ne quitte le métal qu'après dessiccation et chauffage à 140°. On connaît d'ailleurs les hydrures de platine et de palladium, et il y a tout lieu de penser que ces corps se sont formés dans la suspension.

Dans le cas de l'or, on a vu que la décomposition du chlorure d'or par la formaldéhyde suivait le processus complexe d'une transformation en hydrate d'or, puis en aurate avant que commence la réduction, la production de l'hydrate colloïdal intermédiaire peut paraître nécessaire si on admet avec Zsigmondy que le métal colloïdal se fixe sur d'autres granules colloïdaux déjà existants dans la liqueur, mais la réduction ultérieure de ces granules n'est pas obligée de se faire complètement ; on s'explique ainsi comment la couleur des suspensions est variable avec les

[1] Paal et Gerum, *Berich.* **41**, p. 805, 1908.

conditions de l'expérience; la grosseur des granules et leur nature dépendant d'une réaction plus ou moins avancée.

La stabilisation obtenue en préparant les suspensions métalliques dans un milieu contenant des granules colloïdaux de matières organiques telles que gomme arabique, gélatine, albuminoïdes, etc., peut se comprendre non seulement par l'augmentation de la viscosité du liquide qui protège les granules contre une chute rapide, mais aussi par la fixation des granules métalliques par ceux du colloïde organique qui est stable.

Le procédé de Grauert (1) qui consiste à préparer les suspensions des métaux rares par l'hydrate d'hydrazine ou autres réducteurs, en présence d'albumine de sérum, est une application de cette façon de voir.

Reitstotter (2) a constaté qu'en ajoutant une petite quantité d'une suspension colloïdale à une solution d'un sel d'or en présence d'un agent réducteur, il n'y avait pas de nouveaux granules formés, mais que l'or réduit se dépose sur les granules du colloïde d'origine. C'est une expérience analogue à celle de Küstpert (3) qui consiste à ajouter du formol à quelques centimètres cubes d'une liqueur sirupeuse de silicate de sodium en limitant suffisamment la quantité de formol pour ne pas avoir de troubles persistant, on ajoute ensuite un peu de nitrate d'argent; on obtient alors une liqueur de couleur foncée avec des tons variables allant du vert au rouge brun. Ces suspensions peuvent être étendues d'eau sans coaguler; le silicate de soude leur donne une grande stabilité qui n'est détruite que par HCl concentré, KCl, NaOH ou H^2S.

semble que, d'une façon générale, les granules métalliques tendance à se fixer à la surface de séparation de deux milieux. hors des constatations que nous venons de signaler relative- à la fixation par les granules colloïdaux stables, on peut ler le travail de Zsigmondy (4) où il signale qu'en agitant

Grauert, Brev. All. 275704, 22 juillet 1913.
Reitstottor, *Koll. Chem. Beih.* **9**, p. 221, 1917.
Küstpert, *Bericht.* **35**, p. 2815, 4066, 4070, 1902.
Zsigmondy, *Zeit. Angew. Chem.* **28**, p. 623, 1915.

fortement de la benzine, du toluène ou de l'éther avec une suspension d'or, il y a coagulation des granules les plus gros qui se portent sur la surface de séparation des liquides.

Nous n'avons parlé jusqu'à présent que des préparations des suspensions dans l'eau ou hydrosols, mais il est bien évident qu'on peut également préparer par des méthodes analogues des organosols.

On peut citer, en particulier, le glycérinosol d'or de von Weimarn(1) obtenu en chauffant à l'ébullition une solution de chlorure aurique dans la glycérine anhydre. Tout d'abord l'aspect jaune brillant disparaît et la solution perd toute couleur, ce qui correspond à la formation de chlorure aureux, puis ensuite l'or est réduit en phase dispersée et la liqueur devient bleu acier par transparence. Avec des solutions de faible teneur en chlorure d'or et en réglant le chauffage on obtient des glycérinosols d'or de toutes nuances du rose au bleu.

Conrad Amberger(2) a également obtenu des organosols des métaux du groupe du platine en faisant la réduction des sels dans la lanoline qu'on imprègne de sel de platine ou de palladium en ajoutant la quantité correspondante d'hydrate ou de carbonate alcalin. Le mélange est réduit par l'addition d'hydrate d'hydrazine, on peut ensuite dissoudre dans le pétrole léger ou dans le chloroforme et précipiter le métal par l'alcool.

16. Cuivre, mercure, bismuth. — Lottermoser obtient les suspensions de mercure par réduction du nitrate mercureux par le chlorure stanneux avec un large excès d'acide. Le chlorure d'étain qui se forme pendant la réduction du mercure transforme partiellement ce dernier en chlorure mercureux qui se dépose. Le nitrate stanneux est donc plus approprié à cette réaction.

Le bismuth colloïdal est obtenu de la même manière en partant d'une solution ammoniacale d'un sel de bismuth qu'on réduit par le chlorure stanneux.

(1) Von Weimarn, *J. Russ. Phys. Chem.* **45**, p. 2075, 1914.
(2) Ambergor, *Koll. Zeit.* **13**, p. 310, 1913; **17**, p. 47, 1915.

Pour le cuivre on peut opérer de la manière suivante :

On prépare une solution alcaline de sulfate de cuivre par le moyen du citrate de sodium ; on y ajoute soigneusement une solution alcaline de chlorure stanneux, le tout est alors chauffé au bain-marie. Il se forme d'abord dans la solution un trouble laiteux, qui devient jaune, puis rouge et enfin noir. Cette poudre fine noire précipitée forme des suspensions rouge brun avec l'eau.

Le cuivre métallique de cette suspension s'oxyde facilement à l'air et on voit la partie supérieure du liquide prendre la couleur verdâtre, puis jaune, caractéristique de cette hydroxydation (1).

Gutbier (2) a pu préparer, par l'emploi de sa méthode générale de réduction à l'hydrate d'hydrazine, des suspensions de mercure soit en partant d'un sel de mercure, soit de l'oxyde. De toute manière, la suspension obtenue était extrêmement instable et difficile à préparer.

Dans le cas du cuivre, l'hydrazine comme l'hydroxylamine donnent des suspensions d'hydroxyde cuivreux, mais la réduction ne va pas plus loin. L'hydrate d'hydrazine même ne donne ce résultat qu'avec le sulfate cuivrique, alors qu'on peut l'obtenir pour les sels cuivreux ou cuivrique par l'hydroxylamine.

Toutefois, il y a formation de cuivre en suspension quand une solution de sulfate de cuivre est chauffée à 70 ou 80° en présence d'acide hypophosphoreux.

Cette suspension est bleue par transparence.

Paal (3) a obtenu des suspensions de mercure dont le résidu contenait 43 pour 100 de mercure par l'action de la soude sur des solutions de protalbinate ou de lysalbinate de mercure et dialysant le produit obtenu.

Gutbier et Hofmeier (4) ont signalé qu'en ajoutant une solution diluée d'hydrate d'hydrazine à chaud à une solution de cuivre

(1) Pöschl, *The chemistry of Colloïds*, Londres, 1910.
(2) Gutbier, *Zeit. Anorg. Chem.* **32**, p. 347, 1902.
(3) Paal, *Bericht.* **35**, p. 2230, 1902.
(4) Gutbier et Hofmeier, *Zeit. Anorg. Chem.* **44**, p. 225, 1905.

ammoniacal, en présence de gomme arabique, on obtient un hydrosol de cuivre.

Paal et Leuze[1] procèdent par réduction de l'oxyde de cuivre colloïdal par l'hydrate d'hydrazine et ont obtenu une suspension bleue. Mais en employant des solutions chaudes et moins concentrées de cuivre légèrement ammoniacales, ils observèrent la formation intermédiaire d'un hydroxyde, puis celle d'un hydrosol stable de cuivre de couleur rouge par transparence et noire par réflexion. Exposée à l'air la suspension devient vert orange et prend finalement la couleur des suspensions d'hydrate de cuivre.

On peut obtenir la modification bleue sous forme de gelées en ajoutant à l'hydrosol rouge des électrolytes.

H. S. Davis[2] a indiqué une préparation du mercure colloïdal par l'action d'une solution aqueuse de nitrate de mercure sur une gelée d'agar-agar contenant du formiate de sodium. La suspension d'agar-agar est aspirée dans un tube de verre étroit où elle se fixe en gelée et le tube est alors placé dans une assiette creuse contenant une dissolution à 2 pour 100 de nitrate mercureux légèrement acidifiée. On maintient le tout à une température d'environ 50° pendant douze heures et on observe la formation d'une suspension très chargée de mercure colloïdal et formant un dépôt.

17. Sélénium, tellure, soufre et phosphore. — Le sélénium colloïdal a été préparé par H. Schulze[3] en 1885 en réduisant l'acide sélénique par une solution à 7 ou 8 pour 100 d'anhydride sulfureux et en refroidissant. L'acide est neutralisé par addition d'ammoniaque dont l'excès est neutralisé à son tour par l'acide oxalique. On sépare le sélénium de son milieu de dispersion en centrifugeant la liqueur. Le coagulum est alors repris par l'eau dans laquelle il reste en suspension. La densité du sélénium colloïdal, d'après Cholodny[4], est de 4,26, ce qui est à peu près celle du sélénium amorphe.

(1) Paal et Leuze, *Bericht.* **39**, p. 1550, 1906.
(2) H. S. Davis, *J. Amer. Chem. Sty.* **39**, p. 1312, 1917.
(3) Pöschl, *The Chemistry of Colloïds.* Londres, 1910, p. 52.
(4) Cholodny, *J. russe Phys. Chem.* **38**, p. 129, 1906.

On peut également préparer ce corps par la méthode de Gutbier[1] par réduction de l'acide sélénique en solution très diluée au moyen de l'hydrate d'hydrazine ; on dialyse ensuite la liqueur. L'hydrosol est rougeâtre par transparence et montre une fluorescence bleue par réflexion.

On peut également opérer la réduction par le chlorure d'hydroxylamine ou l'acide hypophosphoreux mais les produits ainsi préparés ne se conservent pas bien.

Le même auteur a préparé le tellure par la même méthode en partant de l'acide tellureux ; la suspension obtenue est brun-clair par transparence et présente une fluorescence bleue en lumière réfléchie. On peut obtenir le produit sec par évaporation.

Œschner de Coninck et Chauvenet[2] ont obtenu la réduction de l'acide sélénieux dissous dans l'eau en y mélangeant une solution de glucose. En évaporant lentement, le liquide prend une couleur rouge qui va en croissant et finalement il se sépare un sélénium rouge-brun très finement divisé. Si l'évaporation est faite un peu rapidement la coloration est rouge-hyacinthe.

On observe les mêmes particularités en traitant une solution d'acide sélénique (Densité : 1,83).

La méthode de Paal[3] peut également s'appliquer au sélénium ; l'addition à une solution d'acide sélénique d'une solution aqueuse de protalbate ou de lysalbate de sodium détermine la formation d'un précipité blanc soluble dans la soude. Si on introduit alors un réducteur tel que l'hydrate d'hydrazine ou un sel d'hydroxylamine on observe un dégagement d'azote et la formation d'un précipité rouge-brun constitué par l'acide protalbinique ou lysalbinique teint par du sélénium réduit. Ce précipité est insoluble dans l'eau mais est soluble dans les alcalis et le carbonate de sodium.

Gutbier et Engeroff[4] ont indiqué un nouveau mode de préparation du sélénium basé sur l'action de l'eau sur certains composés

(1) Gutbier, *Zeit. Anorg. Ch.* **35**, p. 106, 1902.
(2) Œschner de Coninck et Chauvenet, C. R. **141**, p. 1234, 1905.
(3) Paal et Koch, *Bericht.* **38**, p. 526, 1905.
(4) Gutbier et Engeroff, *Koll. Zeits.* **15**, pp. 193, 201, 210, 1914.

bromés du sélénium et notamment un hydro-bromure de formule $SeBr^4 . 2HBr$.

Le bromure de sélénium est décomposé par l'eau suivant la réaction :

$$2Se^2Br^2 + 2H^2O = 3Se + SeO^2 + 4HBr,$$

une petite quantité de sélénium passe en suspension, mais la majorité est précipitée.

Le tétrabromure de sélénium $SeBr^4$ se dissout dans l'eau, mais beaucoup mieux dans l'acide bromhydrique et par dilution on obtient le sélénium dans la forme colloïdale.

On prépare l'hydro-bromure $SeBr^4, 2HBr$ en faisant agir du brôme sur du sélénium finement divisé en présence d'une solution d'acide bromhydrique (densité : 2,45). Le brôme est ajouté doucement au mélange qu'on maintient froid pendant la réaction ; au bout de quelques heures, l'hydrobromure se sépare en cristaux rouge sombre qui sont très stables à l'abri de la lumière.

Le sélénium colloïdal obtenu alors par dilution dans l'eau peut être purifié par dialyse et en ajoutant à la suspension 1 pour 100 de gomme arabique on augmente beaucoup la stabilité.

Il y a lieu de signaler également la méthode de préparation électrochimique de Gutbier et Weiss (1) qui consiste à électrolyser une solution d'anhydride sélénieux avec des électrodes de platine en liqueur alcaline à 220 volts. On obtient une solution jaune-rouge.

La méthode de Meyer (2) pour l'obtention du sélénium colloïdal consiste dans l'action de l'acide sulfurique dilué sur le sélénio-sulfate de sodium.

$$Na^2SeSO^3 + H^2SO^4 = Se + SO^2 + H^2O + Na^2SO^4.$$

Cette réaction est tout à fait de la même forme que celle de la préparation du soufre colloïdal par la méthode de Raffo (3) qui permet d'obtenir ce produit en grande quantité. On fait tomber

(1) Gutbier et Weiss, *Berich.* **52**, p. 1374, 1919.
(2) Meyer, *Zeit. Elektroch.* **25**, p. 80, 1919.
(3) Raffo, *Koll. Zeit.* **2**, p. 358, 1918.

goutte à goutte dans une solution concentrée d'acide sulfurique (densité : 1,84) une solution concentrée également de thiosulfate de sodium

$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = S + SO^2 + H^2O + Na^2SO^4 \ (^1).$$

Au bout de quelques heures, on constate que la liqueur devient trouble, le soufre formé reste d'abord en suspension puis se dépose lentement à l'état amorphe. Avec le temps ce soufre reprend la forme cristalline.

Les cas de réactions chimiques où l'on rencontre la formation du soufre colloïdal sont nombreux et ils se présentent fréquemment aux chimistes comme une réaction secondaire qui apporte un trouble à l'opération en cours par suite de la difficulté trouvée à en débarrasser les liqueurs dans lesquelles il est en suspension.

En particulier, on le rencontre dans le traitement par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium, suivant les cas, des sels antimonieux, ferriques, manganiques, etc., et des manganates et permanganates. Il se produit également dans le traitement des hyposulfites par les acides, ou par l'électrolyse de ces sels.

Une méthode excellente et qui permet d'avoir aisément des produits purs est la méthode par dissolution dont nous avons parlé au début de ce chapitre. Elle est applicable au soufre, au sélénium, au tellure et au phosphore, ainsi que l'ont montré von Weimarn et Malychef (2). On forme des solutions saturées de

(1) On représente quelquefois la décomposition de l'acide hyposulfureux qui se forme par l'action des acides sur l'hyposulfite de sodium comme se faisant en deux temps distincts, suivant les réactions :

$$H^2S^2O^3 = SO^2 + H^2O + S \text{ crist.}$$
$$2(H^2S^2O^3) = 2H^2S + 2SO^3$$
$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S \text{ coll.}$$

ce qui conduit à admettre que, dans la réaction de Raffo, qu'on emploie l'acide sulfurique ou un autre acide, on obtient toujours un quart de soufre dans la forme cristalline et trois quarts de soufre colloïdal.

En fait, la proportion obtenue des deux formes de soufre varie énormément avec les conditions de l'expérience, la rapidité de la réaction, la température, la dilution, etc. ; on peut, dans certains cas, avoir la totalité du soufre en suspension, sans qu'il en reste sur le filtre.

(2) V. Weimarn et Malychef, *Jl. Phys. Russe*, **42**, p. 484, 1910.

soufre ou de phosphore dans l'alcool, de sélénium dans le sulfure de carbone et on verse en agitant fortement 5 à 25 centimètres cubes de ces solutions dans 1 000 centimètres cubes d'eau froide pour les deux premiers, d'éther froid pour le sélénium. Pour le tellure, on en dissout à chaud 2 grammes dans une solution de potasse caustique saturée à froid et on verse 5 centimètres cubes de cette solution dans un litre d'eau froide en agitant.

18. **Carbone.** — Dans un brevet récent Walter Reise (1) signale les propriétés stabilisantes de la saponine. Ce corps est un glucoside extrait de la saponaire ou de beaucoup d'autres plantes en particulier du bois de Panama et de la silène. La saponine mise dans l'eau donne des liquides mucilagineux qui moussent comme l'eau de savon.

Avec ce corps, l'auteur obtient des suspensions de noir de fumée, qui sont limpides et de couleur brun-noir. Les sels minéraux coagulent le charbon en suspension.

Étant données les propriétés absorbantes énormes que possède le charbon, on conçoit que les suspensions de ce corps puissent avoir des caractères intéressants ; en particulier, l'auteur a observé que ces solutions absorbent les toxines et les bactéries.

Le charbon de sang et le noir animal peuvent fournir avec la saponine des suspensions analogues.

D'ailleurs la propriété de la saponine d'être un bon stabilisateur était déjà connue depuis longtemps et elle a été employée, dans le cas des suspensions de carbone, par Karphus (2) qui signale cette application dans son brevet « sur un procédé de production du graphite dans la forme colloïdale ». Généralement le graphite est colloïdal et il ne s'agit que de l'obtention de suspensions stables de ce corps ; c'est donc d'un procédé de peptonisation qu'il est question dans cette patente, contrairement à ce que son titre semble indiquer.

La méthode consiste dans le traitement de graphite finement

(1) Walter Reise, D. R. P., 313, 339 ; *Chem. Centralblatt*, **17**, p. 700, 1919.
(2) Karphus, *Pat. Angl.*, 8640, 1915 ; *Journ. Sty. Chem. Ind.* **35**, p. 601, 1916.

pulvérisé par un agent oxydant puissant, pendant un temps assez long et à une douce température. Par exemple, pour 1 kilogramme de graphite naturel qui a été débarrassé de ses cendres par les moyens ordinaires, on emploie 3 kilogrammes d'acide sulfurique concentré et 150 grammes de permanganate de potassium ou 200 grammes de bichromate de potassium, ces derniers corps étant ajoutés graduellement dans le mélange. La température est maintenue pendant quelques jours vers 40 ou 50° C., puis on ajoute 300 grammes d'eau et une quantité d'agent oxydant égale à celle déjà employée. On juge de l'état d'avancement de la réaction par quelques prises d'essai, et lorsque l'oxydation est suffisante on verse le mélange dans 10 litres d'eau et on filtre. On ajoute ensuite 10 grammes de saponine et on obtient une suspension très stable.

S. Tarezinski[1] prépare le carbone pour les suspensions au moyen de la décomposition de différents liquides organiques par l'arc électrique. Avec des électrodes de charbon immergées dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, ou le benzène contenu dans un vase bien refroidi, on observe la formation d'un dépôt de matières solides et d'une suspension de couleur vert-olive ou rouge-brun qui est extrêmement stable et présente l'effet Tyndall, La substance en suspension peut être précipitée et donner une poudre noire amorphe de carbone.

Le carbone ainsi obtenu ne provient pas des électrodes car si on remplace les électrodes de charbon par d'autres en platine, par exemple, on obtient les mêmes résultats.

La décomposition du tétrachlorure de carbone donne non seulement le carbone en suspension, mais toute une série de corps tels que chlore, tétrachloréthylène, hexachloréthane et hexachlorobenzène ; avec le chloroforme on produit, en outre des composés précédents de l'acide chlorhydrique, du tétra et du pentachloréthane. Les termes finaux de réaction sont le carbone, le chlore et l'hexachlorobenzène qui se forment en plus grande quantité, tous les autres n'étant que des produits intermédiaires.

(1) S. T[illegible]rezinski. *Zeit.* [illegible] 2[illegible] [illegible]52, 1916.

19. **Bore.** — Le bore a été préparé électriquement par Davy [1] en décomposant une solution aqueuse d'acide borique dans un voltamètre. L'électrode négative se recouvre d'une substance de couleur sombre qui peut se détacher de l'électrode.

Lorsque l'acide borique est humidifié par un peu d'eau et placé entre les deux lames de platine du voltamètre et qu'on agit avec le courant d'une forte batterie de 500 éléments, il commence à se former immédiatement, sur la surface de la lame négative, un dépôt de matière brun-olive qui va en augmentant d'épaisseur avec le temps de passage du courant, à la fin le dépôt apparaît presque noir. Le corps ainsi obtenu est permanent dans l'eau. Il est formé par du bore provenant de la réduction de l'acide borique par l'hydrogène naissant à l'électrode négative.

En opérant la réduction par voie chimique, Davy put obtenir un bore sous la forme divisée pouvant se tenir en suspension dans l'eau ; il le préparait de la manière suivante :

Dans un tube métallique fermé par un robinet, on introduit parties égales d'acide borique et de potassium et on charge la bouteille par de l'hydrogène sous pression. S'il s'agit d'un tube de cuivre, on se contente de le chauffer au rouge-sombre ; si le tube est en fer on peut chauffer au rouge blanc ; dans les deux cas les résultats obtenus sont à peine différents.

Avec le tube de cuivre ou de laiton on obtient un corps ressemblant à un verre de couleur olive ayant des taches opaques brun-olive réparties dans sa masse. Cette matière ne donne qu'une légère effervescence avec l'eau et se disperse partiellement dans l'eau chaude et une poudre olive sombre se sépare du liquide.

Dans le cas d'un tube de fer, la masse vert-olive se disperse dans l'eau chaude sans effervescence ; la suspension obtenue passe au travers du filtre en un liquide couleur vert-olive qui contient en dissolution de la potasse et peut-être un sous-borate de potassium.

Berzélius [2] a indiqué une préparation du bore amorphe où il

(1) Davy, *Philos. Trans.* **99**, p. 39, 1809.
B zélius, *Ann Phys. Chem* (2), **1**, p. 1 ; **2**, p. 113. 1824.

utilisait l'action des métaux alcalins sur le fluoborate de potassium.

Plus tard, Wohler et Sainte-Claire-Deville [1] ont repris l'expérience de Davy en opérant d'une façon différente. Ils mêlaient ensemble dix parties d'acide borique concassé avec 6 parties de sodium et jetaient ce mélange dans un creuset chauffé au rouge ; on recouvrait ensuite de sel marin et on fermait le creuset. Après la réaction on projette le produit obtenu dans l'eau et on filtre le liquide surnageant.

On observe alors que le bore traverse le filtre ; il peut être coagulé par un peu d'acide chlorhydrique.

Ces auteurs ont remarqué que les suspensions de bore présentent suivant les températures auxquelles le bore a été préparé, des différences notables de couleur.

(1) Wohler et Sainte-Claire-Deville, *Ann. de Chimie et de Phys.* (3), **52**, p. 63, 1858.

CHAPITRE III

MÉTHODES ÉLECTRIQUES DE PRÉPARATION

20. Emploi de l'étincelle à basse tension. — Nous avons parlé dès le début des expériences de Bredig et la figure 1 montre le dispositif très rudimentaire qu'il employait pour obtenir les suspensions métalliques, mais depuis cette époque, avec l'emploi de plus en plus grand de ces préparations dans la thérapeutique, on a cherché des dispositifs d'expériences qui se prêtaient mieux à une production régulière.

Fig. 3.

Svedberg est un de ceux qui ont le plus fait pour l'obtention et l'étude des suspensions métalliques préparées électriquement et quoique pour la plus grande partie de ces recherches, il ait employé des méthodes assez différentes de celles de Bredig, il a étudié également la méthode de l'arc ordinaire entre électrodes du métal à mettre en suspension (1).

Le dispositif pour le montage des électrodes métalliques est représenté schématiquement sur la figure 3 ; un fort tube de verre A porte fixées à chacune de ses extrémités deux pièces métalliques B et C qui

(1) Svedberg, *Koll. Zeit.* 1, p. 229, 1907.

servent de supports à chacune des électrodes. Sur la pièce B peut monter ou descendre la partie D qui coulisse dans une glissière et dont la hauteur est réglée par une vis micrométrique E à tambour divisé ; sur la partie D se fixe la tige métallique qui supporte l'électrode que l'on serre dans un petit mandrin extensible au moyen d'un écrou G. L'électrode inférieure est fixée directement sur la pièce C et serrée dans un mandrin H identique au précédent. Tout l'ensemble de ce dispositif peut être suspendu et fixé par le moyen d'une pince P.

Pour employer l'appareil, toute la partie inférieure est plongée dans une haute conserve en verre A (*fig.* 4) remplie du liquide dans lequel doit se faire la suspension et au fond de laquelle un petit récipient B sert à recueillir les grains de métal qui peuvent se détacher des électrodes et qui sont trop gros pour entrer en suspension. L'électrode supérieure est reliée au pôle + et le circuit contient un rhéostat réglable R et un ampèremètre C ; de plus un voltmètre V est branché aux bornes de l'arc.

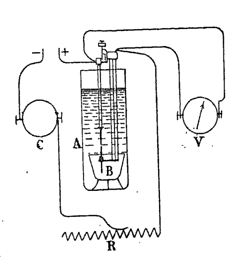


Fig. 4.

On peut avec un dispositif de ce genre obtenir des suspensions métalliques de toutes sortes en employant les métaux voulus comme électrodes. La différence de potentiel nécessaire pour maintenir un arc fixe est différente suivant le métal employé et varie suivant les cas entre 40 et 110 volts ; avec des fils métalliques de 4 ou 5 millimètres comme électrodes, l'intensité du courant est comprise entre 7 et 15 ampères environ, suivant le réglage de l'intervalle compris entre les électrodes.

L'arc fixe est rendu difficile, en général, à régler pour la raison qu'il fonctionne avec une longueur entre électrodes très faible et que les gouttelettes métalliques qui se forment à l'extrémité des électrodes font varier constamment cette longueur d'une façon considérable.

Voici en particulier les résultats trouvés par Svedberg avec le dispositif de la figure 4 pour le cadmium dans l'éther (oxyde d'éthyle). La distance des électrodes étant de 0,05 millimètres.

TABLEAU III. — CADMIUM

I ampères	T minutes	E volts	m_c grammes	m_a grammes	m grammes
0,30	5	20	0,0174	— 0,0077	0,0097
0,40	5	22	0,0241	— 0,0113	0,0128
0,50	3	22	0,0154	— 0,0052	0,0102
0,60	2	22	0,0111	— 0,0017	0,0089
0,70	2	22	0,0048	— 0,0101	0,0134
0,80	2	25	0,0130	— 0,0121	0,0176
0,90	Pulvérisation très irrégulière.				

Les colonnes du tableau représentent :

I intensité du courant en ampères, T durée de l'expérience, E différence de potentiel entre les électrodes, m_c et m_a, la perte de poids de la cathode et de l'anode, m la quantité de métal mise en suspension.

La courbe (*fig.* 5) permet de voir d'un coup d'œil les indications que l'on peut tirer de cette expérience. La courbe I est relative à la perte de poids de la cathode par minute, la courbe II relative à l'anode et la courbe III à la quantité mise en suspension par minute. Dans la première partie où l'intensité est faible, il y a transport de métal de l'électrode négative à l'électrode positive qui augmente de poids puis pour les intensités plus fortes les deux électrodes concourent à la

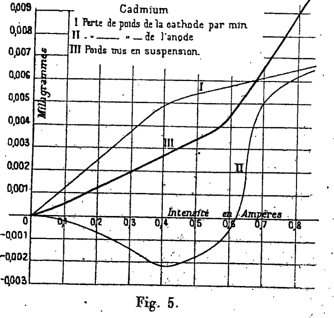


Fig. 5.

dispersion du métal dans le liquide. La courbe III serait la somme algébrique de I et de II, s'il n'y avait formation de granules relativement lourds qui tombent immédiatement au fond du vase lorsque l'intensité devient grande.

Cette série d'expériences était intéressante à noter, bien qu'elle ne corresponde pas, comme longueur d'arc, ni comme intensité de courant à ce qui est habituellement employé pour la méthode Bredig, parce qu'elle permet de suivre la façon dont le phénomène se produit. Le transport du courant aux faibles intensités paraît entièrement dû à des ions négatifs de cadmium partant de la cathode pour aller grossir l'anode qui augmente de poids. C'est le contraire de ce qui se passe en électrolyse où l'anode est l'électrode qui perd de son poids ; c'est aussi le contraire de ce qui se passe dans l'arc normal, où le charbon positif s'use plus vite que le négatif. L'émission d'ions par la cathode rapproche donc cette expérience, non pas de l'arc où les choses se passent à l'inverse, mais de l'étincelle disruptive où c'est la cathode qui chauffe et qui émet des ions.

Il apparaît donc qu'on doit interpréter ces résultats de la manière suivante :

1° Aux faibles intensités, il y a étincelle disruptive entre les électrodes et émissions d'ions négatifs par la cathode.

2° Pour les intensités plus fortes, il y a production d'un arc avec les caractères qui sont propres à sa nature, c'est-à-dire échauffement de l'anode jusqu'à la température de volatilisation du métal qui la constitue ; c'est lorsque cette seconde partie du phénomène intervient que les courbes I et III s'élèvent rapidement indiquant ainsi la perte de poids provenant de la vaporisation du cadmium.

Le choix de la distance de 5 centièmes de millimètre entre électrodes fait par Swedberg provient des expériences faites sur le même métal en faisant varier cette distance l et en déterminant la quantité de métal dispersé dans les différents cas.

$I = 1$ amp

l millimètres	T minute	m milligrammes
0,01	1	0,0151
0,05	1	0,0136
0,10	1	0,0153

La distance choisie est donc celle qui, pour l'intensité de 1 ampère, donne la dispersion minimum.

21. Méthode de l'arc électrique. — Étant donné la difficulté que l'on a à maintenir dans un liquide un arc fixe de quelque durée, les dispositifs les plus couramment en usage consistent dans l'emploi d'arcs intermittents produits par contacts et éloignements successifs de deux électrodes métalliques. On conçoit aisément une quantité d'arrangements qui peuvent fournir ce résultat soit par l'emploi d'électro-aimants, soit de petits moteurs, soit de diapasons vibrants; en un mot de tous les systèmes de contact employés dans les bobines de Ruhmkorff.

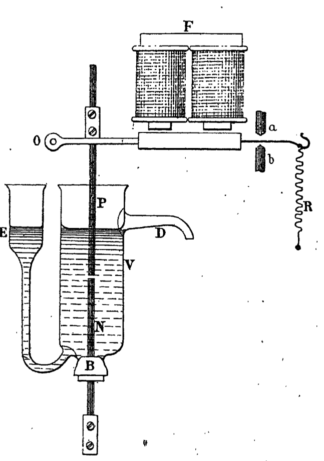


Fig. 6.

A titre d'exemple, la figure 6 représente schématiquement un dispositif très simple et dont on obtient de bons résultats dans la pratique.

L'arc est produit entre les deux électrodes P et N faites du métal

à mettre en suspension dans un vase en verre V plein d'eau. L'électrode inférieure N passe au travers d'un bouchon B qui obture le fond du vase et l'électrode supérieure P est fixée à un levier oscillant autour d'un axe O placé à une de ses extrémités et pouvant se déplacer entre les deux butées réglables *a* et *b* ; un ressort R tend à maintenir le levier en bas et les électrodes au contact, mais dans cette position il y a court-circuit et le courant des électrodes traversant les bobines de l'électro F le met en mouvement et produit l'écartement à la distance convenable pour que l'arc se maintienne pendant un certain temps.

Par un réglage convenable de la position des électrodes, des butées *a* et *b* et de la tension du ressort R on arrive à produire des arcs d'une certaine durée et avec un temps mort de court-circuit et d'extinction très court. La production de métal dispersé est donc assez importante.

On peut d'ailleurs, ainsi que nous le disions, obtenir des résultats analogues avec d'autres dispositions du même genre.

Pour empêcher le liquide de chauffer trop fortement on fait couler du liquide frais par l'entonnoir E qui communique avec le fond du vase et l'écoulement du liquide en excès s'opère par le trop-plein D ; on règle la vitesse d'écoulement dans l'entonnoir pour avoir à la sortie du tube D la suspension à la concentration convenable.

La méthode de l'arc permet d'obtenir des suspensions de métaux très divers. Il en est cependant qui se font beaucoup plus facilement que d'autres et c'est le cas, en particulier, de l'argent qui donne des suspensions très stables dont les granules sont de dimensions petites et assez régulières.

L'or et les métaux du groupe du platine sont dans ce cas aussi de pouvoir donner des suspensions très stables dans l'eau, mais la aporisation est beaucoup plus faible qu'avec l'argent.

Quand on opère dans l'eau, ce qui est le plus fréquent, les nétaux oxydables ont tendance et donnent, plus ou moins comlètement, des suspensions où le métal est à l'état d'oxyde lraté. Tel est le cas, par exemple, pour le fer, le manganèse, le nc, le cadmium, le cui re, l'étain et beaucoup d'autres. A l'en-

droit où se produit l'arc, il y a formation d'une bulle de vapeur d'eau que la haute température dissocie partiellement ; l'oxygène naissant se fixe avec une extrême facilité sur les particules du métal dispersé et l'oxyde ainsi formé se combine à l'eau. Ce processus entraîne la libération d'hydrogène. On observe, en effet, un dégagement gazeux, au sujet duquel nous reviendrons plus loin.

La façon dont se forment les oxydes métalliques permet de prévoir que suivant les conditions de fonctionnement de l'arc, on pourra obtenir des produits différents. Il faut, en effet, pour arriver à l'oxydation complète du métal, dans un temps donné, que la quantité pulvérisée de métal trouvée la quantité correspondante d'oxygène dissocié ; si donc l'opération est menée de telle sorte que la pulvérisation soit rapide, relativement à l'énergie électrique dépensée, on aura tendance à obtenir les métaux à l'état métallique. C'est ainsi que dans certaines conditions on peut obtenir des suspensions noires de fer ou de zinc, par exemple ; toutefois de telles suspensions s'altèrent avec le temps et les métaux empruntent à l'eau peu à peu les éléments nécessaires à leur transformation en hydrate ferrique ce que l'on constate par la couleur de la suspension qui devient rouge, ou en hydrate d'oxyde de zinc qui donne une liqueur blanche.

Pour les métaux à plusieurs degrés d'oxydation la variété des produits obtenus peut être encore plus grande. Avec l'étain, on obtient suivant les cas, la suspension de métal qui est noire, ou d'acide métastannique qui est jaunâtre, ou d'acide stannique qui est blanche, ou enfin des granules d'étain partiellement oxydés à leur surface.

Dans les liquides autres que l'eau, ces réactions chimiques secondaires varient naturellement avec les propriétés du liquide de suspension et avec le métal.

On doit signaler les expériences faites par Mukhopâdhyâya (1) qui emploie l'arc entre charbons dans l'eau en plaçant entre les charbons le corps à disperser. La température élevée de l'arc vola-

(1) J. Mukhopâdhyâya, *Journ. Amer. Chem. Sty.* **37**, p. 292, 1915.

tilise le corps qui se condense en fines particules dans l'eau avoisinante. On peut obtenir ainsi des suspensions avec le soufre, le sélénium et le phosphore ; le mercure donne aussi très rapidement une suspension grise. Avec les métaux tels que cadmium et cuivre, on n'obtient que des suspensions très instables qui se déposent en un mélange de métal et d'hydroxyde.

22. *Préparation du mercure colloïdal.* — Le cas du mercure est spécial par suite de son état liquide qui ne permet pas de l'employer comme les autres métaux. On tourne souvent la difficulté en produisant l'arc entre une électrode d'un métal tel que le fer et la surface d'une petite cuvette de mercure ; quoique la volatilité du mercure par rapport à celle du fer soit considérable, on peut affirmer que cette manière de procéder ne permet jamais d'avoir du mercure pur en suspension, celui-ci étant toujours accompagné d'hydrate ferrique.

Il n'y a d'ailleurs pas d'impossibilité à préparer le mercure en produisant l'arc entre mercure et mercure et diverses méthodes sont utilisées qui donnent de très bons résultats.

En particulier, nous pouvons signaler la disposition employée par Benech (1) qui consiste à produire des pulsations à la surface du mercure à l'aide d'une poire en caoutchouc et de faire ainsi des étincelles par rupture de court-circuit.

Dans cette catégorie rentre également un appareil que nous avons employé avec succès et qui repose sur le même principe de la striction électromagnétique que nous avons autrefois décrit et appliqué à la pulvérisation des métaux (2). On peut réaliser l'expérience en employant la disposition représentée figure 7. Un flacon B contenant

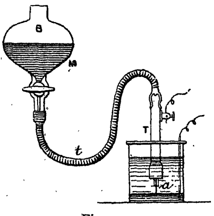


Fig. 7.

(1) Benech, *Soc. de Biologie*, **63**, p. 817, 19[illegible].
(2) P. Bary, *Ind. Elect.*, 25 avril 1901 ; *Écl*[illegible]*age élect.*, LI, N° 15, 1907 ; *Journ. de Phys.* (4), **8**, p. 190, 1909 ; Bre[illegible] 20 [illegible]bre 1918.

du mercure M est relié au moyen d'un tube en caoutchouc à un tube métallique T qui se termine par un ajutage capillaire en verre a ; il s'écoule de a une veine de mercure qui tombe dans une conserve en verre remplie d'eau. Lorsqu'on fait passer un courant électrique assez intense dans la veine liquide, elle est brusquement coupée par striction électromagnétique ; le mercure en s'écoulant la rétablit, le courant est alors de nouveau rompu et ainsi de suite.

On obtient ainsi dans le circuit contenant cet appareil un courant interrompu périodiquement avec une fréquence qui peut devenir très grande si on emploie un circuit de résistance suffisamment faible et qu'on prenne soin d'augmenter la force électromotrice d'autant plus que la self-induction du circuit sera plus grande.

Comme les ruptures qui se produisent dans la veine de mercure sont indépendantes du sens du courant, l'appareil que nous venons de décrire fonctionne également bien, sur le courant continu et sur le courant alternatif.

Dès les premières ruptures de courant on observe la formation des nuages noirs dans l'eau qui caractérisent la suspension colloïdale.

Sur le même principe nous avons établi un appareil continu pouvant marcher pendant des heures sans surveillance, car il est absolument automatique et permettant d'obtenir des quantités importantes de suspension mercurielle.

Il se compose d'un vase v (*fig.* 8) cylindrique communiquant par sa partie inférieure avec deux tubes verticaux A et B. Le mercure placé au fond du vase v prend le même niveau dans A et B et le tube C servant de trop-plein et pouvant se placer à la hauteur convenable assure un niveau constant dans le vase.

Au-dessus un système de trois tubes parallèles E, F, G, communiquant ensemble, contient du mercure qui s'écoule dans le vase v par un orifice capillaire D placé au bas du tube E ; le tube F fonctionne comme le tube B pour maintenir le niveau constant, l'excédent de mercure s'écoulant par le petit tube H et

les deux trop-pleins se déversant ensemble dans le vase inférieur M.

Le mercure est remonté d'une façon continue de M en G par un système P de remontage analogue à celui employé dans les trompes à mercure, en branchant le tube R avec une conduite de vide.

Le courant est amené aux électrodes R et S qui plongent respectivement dans le mercure du vase inférieur et du vase supérieur et le circuit est fermé par la veine qui se forme à l'ajutage D. L'eau qui remplit le vase v au-dessus du mercure se charge de granules métalliques ; un écoulement, qui n'est pas représenté sur la figure, entraîne hors du vase v la suspension à la concentration désirée et le même volume d'eau fraîche vient la remplacer.

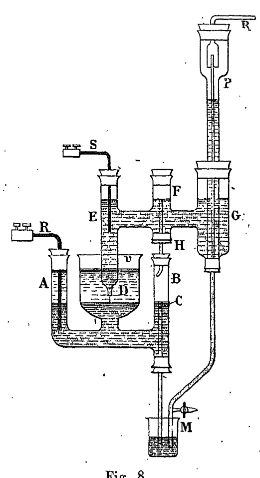


Fig. 8.

Comme on le voit, c'est toujours le même volume de mercure qui circule dans l'appareil et il suffit tous les deux ou trois jours de remplacer la quantité de mercure qui a été entraînée par la suspension, par une quantité égale qu'on verse dans le vase M.

23. *Emploi des courants de haute fréquence.* — Dans les nombreuses expériences faites par Svedberg sur les suspensions métalliques, cet auteur obtenait la dispersion du métal des électrodes au moyen d'étincelles de haute fréquence. Les différents dispositifs employés à cet effet nécessitent un matériel électrique, beaucoup plus important que celui employé pour l'arc qui ren-

dait excessivement onéreuse l'application de cette méthode s'il s'agissait de grandes productions de suspensions. Néanmoins la quantité d'expériences faites par l'auteur avec cette méthode et la variété des résultats obtenus dans ses recherches systématiques rendent très intéressant d'en faire l'examen résumé.

Le dispositif général des expériences est représenté sur la figure 9; une bobine d'induction B pouvant donner 20 centimètres d'étincelles reçoit au primaire du courant discontinu

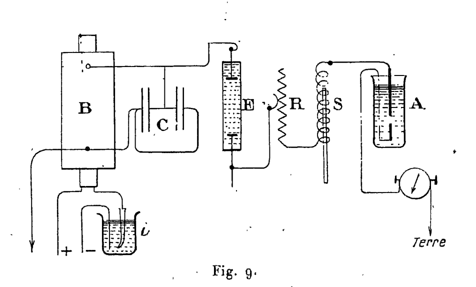


Fig. 9.

produit par un interrupteur de Wehnelt I branché sur une source électrique de 220 volts et 10 ampères environ. Le secondaire dont une des bornes est à la terre est relié aux deux pôles d'un condensateur C de capacité variable. Le pôle du condensateur qui n'est pas à la terre est relié à une résistance électrolytique E, puis le courant traverse une autre résistance métallique variable **R**, une bobine de réactance S et enfin passe par l'appareil à étincelles A où se fait la suspension, avant de retourner à la terre où le circuit se trouve fermé.

L'étincelle obtenue avec ce dispositif est très différente de celle que donne le courant continu dans le montage de la figure 4. Si on compare ces deux étincelles observées par réflexion sur un miroir tournant, on a les aspects représentés figure 10. En *a*, on voit l'image de l'étincelle sur courant continu qui est intermittente, puisqu'il ne s'agit pas d'un arc mais d'une étincelle, mais

dont la fréquence est relativement faible comparée à celle obtenue avec le montage de la figure 9 qui donne une décharge oscillante.

a Décharge intermittente.
b Décharge oscillante.

Fig. 10.

Des expériences faites par Svedberg dans ces conditions, il résulte que la quantité de métal dispersé croît lorsque la longueur d'étincelle diminue ; c'est le contraire de ce qui est observé dans l'arc où la quantité de métal entrant en suspension croît énormément avec la longueur de l'arc.

La forme de la décharge, la nature du milieu de suspension (eau, éther, alcool isobutylique, benzène, pétrole, etc.) et la surface des électrodes, n'ont qu'un petit effet sur la quantité de produit obtenu. Cette quantité est néanmoins extraordinairement faible lorsqu'on opère dans l'air.

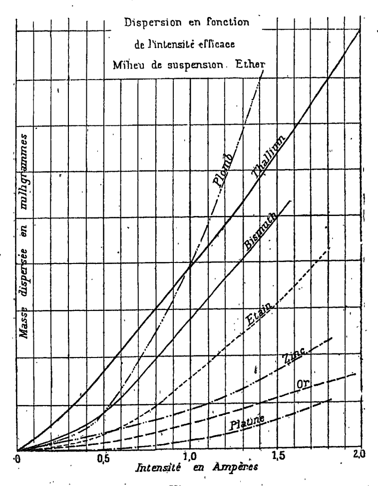


Fig. 11.

D'une façon générale les conditions électriques du circuit influent de la manière suivante :

La quantité de métal pulvérisé augmente, pour une intensité efficace donnée, avec la grandeur de la capacité, de la self-induction et la petitesse de l'étincelle. Elle augmente aussi

avec l'intensité efficace toutes les autres données restant constantes.

La figure 11 donne l'allure des courbes de la quantité de métal dispersé en fonction de l'intensité efficace qui variait entre 0 et 2 ampères. On voit que la dispersion croît beaucoup plus vite que proportionnellement à l'intensité, mais un peu moins vite que le carré. Sur cette courbe nous n'avons porté que ceux des métaux qui donnent la plus forte masse dispersée.

Le tableau IV contient le résumé des valeurs obtenues par Svedberg pour 18 métaux différents ; nous avons crû devoir simplifier les nombreux tableaux de son mémoire en ne portant que les moyennes des nombres trouvés dans chaque cas et en ramenant chaque valeur à la durée d'une minute. Le milieu de suspension était l'éther et l'étincelle était produite entre électrodes de 5 à 6 millimètres de diamètre ; les conditions générales du circuit sont les suivantes :

$$C = 3,2 . 10^{-3} \text{ microfarad,}$$
$$L = 340 . 10^{-8} \text{ Henry,}$$
$$E < 2,5 \Omega.$$

Zavrieff (1) a appliqué une méthode analogue à celle de Svedberg à la production des différents métaux colloïdaux. Pour le cas du mercure, il a utilisé le dispositif représenté figure 12. Un verre A est traversé au fond par deux tubes C, C qui se recourbent en s'effilant et dont les deux extrémités B, B se rejoignent presque au milieu du verre ; ces deux tubes sont emplis de mercure de façon que le niveau arrive à l'affleurement des ouvertures B, B. L'étincelle

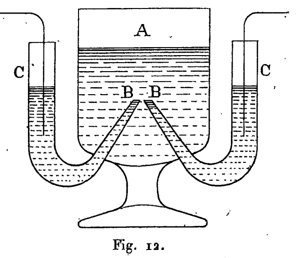


Fig. 12.

(1) Zavrieff, *Zeit. Phys. Chem.* 87, p. 507, 1914.

passe alors de l'une des surfaces de mercure à l'autre dont l'écartement n'est que de 1,5 à 2 millimètres.

24. Causes de la désagrégation des électrodes. — Différents auteurs ont étudié le mécanisme de la désagrégation des électrodes et recherché les causes qui pouvaient la produire. En particulier, Carl Benedicks [1] a entrepris ces recherches en employant la méthode de Svedberg et l'appliquant à différents métaux et alliages.

Lorsque les conditions de l'expérience sont telles que la décharge entre les électrodes ne dure qu'un instant très court, comme on peut facilement le réaliser par une bobine de self-induction et une bouteille de Leyde montées en parallèle avec l'étincelle, on observe que la surface des électrodes est formée de cratères éruptifs qui sont attribués à la fusion du métal sous l'influence de la décharge. Quand la décharge cesse le liquide qui entoure l'électrode vient à son contact alors qu'il est encore chaud et l'auteur attribue à ce fait la pulvérisation de l'électrode.

TABLEAU IV

POIDS DU MÉTAL DISPERSÉ EN MILLIGRAMMES PAR MINUTE DANS L'ÉTHER

MÉTAL DES ÉLECTRODES	INTENSITÉS EFFICACES DU COURANT DE L'ÉTINCELLE EN AMPÈRES												
	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,20	1,35	1,40	1,60	1,65	1,80	2,00
Ca	—	—	0,50	—	—	1,00	—	—	2,30	—	—	—	—
Al	—	—	—	0,40	—	—	—	—	1,80	—	—	—	3,16
Mg	—	—	—	—	0,92	—	1,60	2,20	—	—	3,05	—	—
Zn	—	—	—	2,90	—	4,10	5,60	—	7,50	9,20	—	10,90	—
Sn	—	2,80	—	5,10	—	7,70	10,90	—	13,9	17,6	—	21,1	—
Pb	—	—	—	13,2	17,0	20,0	28,3	—	39,3	—	—	—	—
Tl	8,70	—	—	—	—	19,4	—	—	28,1	—	—	—	45,3
Sb	—	6,10	—	10,5	—	14,7	18,6	—	22,2	26,8	—	—	—
Bi	—	9,20	—	14,4	—	19,3	25,2	—	29,9	—	37,0	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	0,38	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,10	—	—
Fe	—	—	—	—	—	0,26	—	—	0,50	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	0,62	—	—	—	—	1,70	—	—
Ni	—	—	0,65	—	1,23	—	1,80	—	2,92	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	0,54	—	—	0,95	—	—	—	1,48
Ag	—	—	—	—	—	0,72	—	—	1,22	—	—	—	—
Au	—	0,98	—	—	—	2,60	—	—	4,95	—	—	—	8,30
Pt	—	—	—	—	—	1,15	—	1,96	3,02	3,85	—	5,50	—

(1) Benedicks, *Koll. Zeits. Beihefte*, 4, p. 229, 1913.

Nous avons vu, en effet, que Kimura (§ 13) obtenait des suspensions par le simple chauffage du métal refroidi brusquement ensuite en le trempant dans un liquide, et on conçoit que si, entre chaque étincelle, dans les expériences de Benedicks, il y a refroidissement brusque, le phénomène observé par Kimura pourrait suffire à donner l'explication cherchée.

Pour appuyer cette façon de voir, Benedicks signale qu'on obtient des cratères d'une structure absolument semblable à ceux des électrodes en soufflant un léger courant d'air chaud à la surface d'une substance très visqueuse comme l'asphalte.

Il faut cependant remarquer que dans la préparation habituelle des suspensions on n'opère pas par étincelles courtes et largement espacées les unes des autres, mais, au contraire par une succession d'étincelles individuelles tellement rapide qu'il serait impossible que l'eau qui a été écartée des électrodes par la formation d'une bulle de vapeur pût revenir assez rapidement à leur contact alors qu'elles ne seraient pas encore refroidies.

Une seule explication nous paraît bonne c'est rigoureusement la même qui nous a servi à établir la théorie de l'interrupteur de Wehnelt (1) et qui est basée sur les effets d'inertie que produit le courant traversant des conducteurs fluides par suite de la striction électromagnétique, phénomènes qui se produisent également d'une façon très intense dans l'étincelle. Le conducteur gazeux ou le liquide qui sert de passage au courant de l'étincelle se comporte de la même manière que la veine de mercure dans l'appareil que nous avons décrit (§ 20). Le liquide à l'endroit de l'étincelle se trouve projeté dans toutes les directions et une chambre de vide instantanée se forme entre les électrodes ; le liquide qui a été projeté à faible distance est rapidement rejeté en arrière et revient alors au contact des électrodes qui sont chaudes encore. Nous ne pensons pas qu'il soit besoin d'insister plus sur le mécanisme de cette action qui est tout à fait le même que celui que nous avons décrit pour l'interrupteur électrolytique et justifié par l'expérience.

(1) P. Bary. *Lumière élect.* 6, Nos 18 et 19, 1909 ; 7, No 46, 1909 ; *Le Radium*, sept. 1907.

L'effet observé par Kimura doit donc jouer un rôle dans la désagrégation du métal des électrodes, mais ce n'est certainement pas la seule cause, car il ne faut pas oublier le transport d'ions métalliques qui s'opère d'une électrode à l'autre et qui, d'après les courbes que nous avons données sur la figure 5, ne peut pas passer pour négligeable. Or, au moment de la petite explosion qu'est l'étincelle, ces ions sont partiellement projetés dans la masse liquide.

25. ***Dégagement gazeux accompagnant l'étincelle.*** — Nous avons signalé que les métaux oxydables suivaient les conditions électriques de la préparation et la nature du milieu de suspension empruntait à ce milieu les éléments nécessaires à leur transformation plus ou moins complète en oxydes ou hydroxydes. Lorsqu'on opère dans l'eau avec des métaux qui la décomposent lentement à la température ordinaire et avec aussi le concours de l'oxygène dissous dans le liquide, il n'est peut-être pas nécessaire de prendre en considération la décomposition du milieu par l'étincelle pour expliquer l'obtention des oxydes colloïdaux au lieu des suspensions métalliques. Néanmoins, il est intéressant de savoir que cette décomposition du milieu par l'étincelle existe, même lorsque les électrodes sont faites de métaux inoxydables tels que l'or ou le platine ; cet effet, peut donc, dans certains cas, favoriser encore l'oxydation du métal.

Dans le cas de l'argent, Rebière [1] a montré que les suspensions obtenues par l'arc contenaient, non seulement de l'oxyde d'argent Ag^2O dissous dans le liquide suspenseur, mais encore que les granules soigneusement extraits de la suspension contenaient une quantité d'oxygène voisine de 3,6 pour 100, ce qui correspondrait à la formule de l'oxyde argenteux Ag^4O, dont l'existence n'a jamais été complètement démontrée. D'ailleurs, l'auteur trouve des écarts trop grands entre les diverses expériences faites sur des suspensions différentes, pour admettre que les granules soient formés de cet oxyde et il conclut au mélange probable d'argent et d'oxyde d'argent Ag^2O.

(1) Rebière, C. R. 154, p. 1540, 1912.

TABLEAU V

VOLUMES DES GAZ DÉGAGÉS EN CENTIMÈTRES CUBES PAR MINUTE DANS L'ÉTHER

MÉTAL des ÉLECTRODES	INTENSITÉS EFFICACES DU COURANT DE L'ÉTINCELLE EN AMPÈRES										
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8
Ca	6,9	—	—	—	—	22,8	—	36,8	—	—	50,8	—
Al	5,6	—	—	—	—	15,3	—	23,0	27,7	31,9	36,9	—
Mg	—	7,5	—	12,7	—	19,4	—	32,0	—	39,7	—	—
Zn	—	—	6,0	8,8	—	13,3	—	20,9	—	—	31,7	—
Sn	—	5,2	—	8,8	—	13,2	19,2	—	—	26,3	—	35,1
Pb	—	5,6	—	10,4	—	16,2	20,6	—	27,1	—	32,8	—
Sb	—	6,9	—	10,6	—	14,9	18,9	—	—	25,4	27,1	—
Bi	—	5,2	—	9,1	—	13,9	19,1	—	24,9	31,4	37,3	—
Fe	—	—	8,2	—	13,7	—	24,4	—	—	35,5	—	—
Co	6,7	—	—	13,5	—	20,6	—	—	21,7	24,3	—	—
Ni	—	—	9,7	—	15,1	21,0	—	33,3	—	39,7	—	—
Cu	6,2	—	—	—	—	15,0	—	22,6	—	—	—	44,2
Ag	—	—	6,8	—	11,3	—	—	22,1	29,4	—	—	—
Au	9,6	—	—	11,0	—	20,0	—	—	30,4	—	—	24,1
Pt	—	—	7,8	—	—	18,9	24,7	20,7	32,6	41,8	45,2	—

Revenons de nouveau aux expériences de Svedberg dont nous résumons les résultats dans le tableau V ; les nombres indiqués dans ce tableau représentent les volumes ramenés à 0° et à la pression normale des gaz dégagés par l'étincelle obtenue entre différents métaux avec des intensités efficaces de courant variables. Le dispositif électrique de ces expériences est le même que celui que nous avons décrit pour la mesure des quantités pulvérisées et les constantes du circuit sont celles du tableau IV.

De l'examen de ces nombres on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La quantité de gaz dégagé dans chaque cas croît beaucoup plus vite que l'intensité efficace du courant et un peu moins vite que le carré de l'intensité.

2° Cette quantité est très sensiblement proportionnelle, pour chaque métal, à la quantité de métal dispersé dans les expériences correspondantes du tableau IV.

3° Les quantités de gaz dégagé varient beaucoup moins, toutes

choses égales d'ailleurs, que les quantités de métal dispersé, pour les différents métaux.

Les expériences de Svedberg ne fournissent aucun renseignement sur la composition du dégagement gazeux, mais du travail fait autrefois par Truchot (1) et repris quelques années après par Destrem (2) il résulte que, par le passage de l'étincelle d'induction au sein de liquides organiques et en recueillant les gaz sur la cuve à mercure, on a formation d'acétylène, d'éthylène, de méthane et, dans le cas des composés de la série aromatique et notamment de l'aniline, on a un dégagement d'acide cyanhydrique.

Dans une communication récente sur la même question, Urbain et Scal (3) signalent les résultats qu'ils ont obtenus en produisant un arc électrique dans différents milieux, avec un courant alternatif à haute fréquence ; les expériences sont faites à froid, entre 10° à 40°, et donnent un abondant dégagement gazeux.

L'analyse des gaz recueillis a donné les chiffres qui figurent au tableau VI ci-dessous :

TABLEAU VI

COMPOSITION DES GAZ DÉGAGÉS

NATURE DES GAZ DÉGAGÉS	SÉRIE GRASSE					PINÈNE	SÉRIE AROMATIQUE		
	ÉTHER	ACÉTONE	ESSENCE de pétrole.	PÉTROLE américain.	PÉTROLE russe.		BENZÈNE	TOLUÈNE	ANILINE
Acétylène	22	18	23	23	24	25	26	24	22
Éthylène	20	20	23	24	25	22	22	20	22,5
Oxyde de carbone	10	8	»	»	»	»	»	»	»
Hydrogène	48	54	54	53	51	53	52	56	46,5
Acide cyanhydrique	»	»	»	»	»	»	»	»	9,5

Les auteurs ont ainsi observé ce fait marquant que, pour les combinaisons hydrogénées, malgré les différences de constitution

(1) Truchot, C. R. **84**, p. 714, 1877.
(2) Destrem, C. R. **99**, p. 138, 1884.
(3) Urbain, *Soc. de Chim.-Phys.*, 10 déc. 1919. Bull. 78.

des combinaisons initiales, l'acétylène, l'éthylène et l'hydrogène se trouvent à peu près en proportions constantes. Cette constance de composition donne l'impression d'une sorte d'équilibre et on ne peut se l'expliquer que si, dans l'étincelle, la combinaison initiale est en partie décomposée, atomisée en quelque sorte, et que les atomes se recombinent ensuite suivant un processus constant.

26. Méthodes diverses de désagrégation par le courant. — On imagine aisément que la méthode employée par Svedberg pour produire l'étincelle peut être modifiée de différentes manières, comme l'a fait lui-même cet auteur ; aussi ne citons que pour mémoire différents travaux faits avec des dispositifs divers sans que rien ait été sensiblement modifié dans les résultats obtenus, signalons en particulier, Zavrieff (1) qui substitue au courant de la bobine d'induction celui d'une forte machine de Holtz et qui peut obtenir de cette manière la désagrégation de tous les métaux dans l'eau, y compris l'aluminium.

Morris Airey (2) emploie comme courant de haute fréquence, celui produit avec l'arc Poulsen qui sert de générateur dans la télégraphie sans fil. En plaçant dans le circuit de l'étincelle les self-induction et les capacités nécessaires, on obtient la désagrégation du métal avec une rapidité plus grande que par les méthodes de Bredig et de Svedberg.

La méthode employée par Blacke (3) est tout à fait différente. Elle consiste à mettre en relation avec une source de courant continu à 220 volts, deux lames du métal à pulvériser de 6 centimètres carrés de surface placées parallèlement et distantes d'un millimètre dans un milieu de dispersion tel que alcool méthylique, éthylique ou amylique, chaque électrode étant reliée à l'une des bornes d'un condensateur de 0,32 microfarad. Il passe ainsi entre les électrodes un courant de 20 à 30 milliampères qui suffit à produire la pulvérisation du métal. On a obtenu ainsi des suspensions d'or, d'argent, de nickel et de plomb.

(1) M. D. Zavrieff, *Zeits. Phys. Chem.* **85**, p. 507, 1914.
(2) Morris Airey, *Proc. Durham Phil. Sty.* **5**, p. 68, 1913.
(3) Blacke, *Sillimans Amér. Journ.* **16**, p. 434.

Chaudra Ghosh (1) électrolyse les sels des métaux lourds en solution diluée avec une large anode de platine et une cathode ponctuelle de platine également avec un courant électrique oscillant. Le métal ne se dépose pas sur la cathode et reste suspendu dans la liqueur sous forme colloïdale. L'argent et le mercure dissous à l'état de sels dans l'eau ont donné ainsi des suspensions; dans le cas de l'argent, on a trouvé que la quantité dispersée était proportionnelle à la quantité totale d'électricité fournie par la source de courant continu.

Cette expérience en rappelle une autre qui date de 1837 et est due à de la Rue; elle a été étudiée depuis par Chappuis et Maneuvrier (2); elle montre qu'on obtient une pulvérisation de cuivre métallique rouge en faisant traverser entre deux électrodes de cuivre de faible surface une solution de sulfate de cuivre par un courant alternatif.

Il y a d'ailleurs des liens étroits entre les phénomènes d'électrolyse simple et ceux que l'on observe dans les milieux colloïdaux sans qu'on ait encore pu définir d'une façon précise la nature de ces liens. Kossonogow (3) a étudié au moyen de l'ultramicroscope l'électrolyse des solutions salines. Il a observé qu'avant tout passage de courant on voit dans la solution des points lumineux montrant le mouvement brownien. En fermant le circuit les points lumineux voyagent vers la cathode en suivant les lignes de courant, leur direction est renversée quand on change le sens du courant. Le nombre des points lumineux augmente considérablement dès que le courant a passé dans la solution pendant quelques secondes. Des différentes observations faites l'auteur déduit qu'il existe une relation inexpliquée entre les particules lumineuses et les ions qui transportent le courant. Par exemple, avec des électrodes d'argent dans un bain de nitrate d'argent, les particules lumineuses se déposaient graduellement sur la cathode et formaient des excroissances cristallines à sa surface. La vitesse des particules était du même ordre de grandeur que celle indiquée par Kohl-

(1) Chaudra Ghosh, *Rep. Indian. Assoc. Scienc.*, p. 87, 1915.
(2) Chappuis et Maneuvrier, C. R. **107**, p. 31, 1888.
(3) J. Kossonogow, *Zeit. Chem. Ind. Koll.* — p. 12

rausch pour les ions électrolytiques. En augmentant progressivement la différence de potentiel entre les électrodes d'argent on atteint le point qui correspond au potentiel de décomposition et à ce moment le nombre des particules lumineuses est soudainement et énormément accru, elles s'accumulent alors vers la cathode en formant une couche dense parallèle à sa surface et à une distance de 5 à 8 centièmes de millimètre de cette surface ; le petit espace laissé entre la cathode et la couche des particules est alors entièrement libre de points lumineux et ressemble à l'espace obscur de Faraday qu'on observe au voisinage de la cathode dans les tubes de Geissler. Dans l'intervalle restant entre l'anode et la couche, apparaissent des particules uniformément distribuées en nombre beaucoup plus faible et se déplaçant les unes vers la cathode, les autres vers l'anode. Si on remplace la solution de nitrate d'argent par de l'eau distillée, il se forme également une couche dense de particules mais elle entoure l'anode au lieu de la cathode.

Les mêmes résultats sont obtenus avec le cuivre et le sulfate de cuivre ou l'eau distillée. Dans le cas de deux électrodes de platine plongeant dans l'eau distillée et en employant une différence de potentiel assez forte on observe non seulement la couche anodique décrite plus haut, mais aussi une deuxième couche distante de l'anode des six dix-septièmes de la distance des deux électrodes.

A la suite de cette intéressante publication de Kossonogow, W. Ostwald (1) reconnaît l'importance de ces observations, mais considère comme extrêmement improbable que les ions électrolytiques, même combinés avec le solvant à l'état d'hydrates, puissent être visibles à l'ultramicroscope. Il admet que le phénomène observé doit être dû à la formation électrique de colloïdes comprenant métal et hydroxyde métallique et que la migration des particules est une simple action de cataphorèse. A l'appui de cette opinion, il rappelle la facilité avec laquelle les métaux passent à l'état de suspension colloïdale même sans le concours du courant électrique ainsi que l'ont montré Traube, Mengarini et Scala (2) qui ont également observé l'espace sombre cathodique.

(1) W. Ostwald, *Zeit. Chem. Ind. Koll.* **7**, p. 132, 1910.
(2) Traube, Mengarini et Scala, *Atti R. de Lincei* (18), **2**, p. 111, 1909.

Ce dernier point ne reste pas moins extrêmement curieux et il montre que le mécanisme des phénomènes intimes qui se passent dans l'électrolyse sont encore dans bien des cas pleins de mystères.

Cependant Nordensen(1) a repris les expériences de Traube, Mengarini et Scala qui se sont trouvées vérifiées, mais il est arrivé à cette conclusion que dans aucun cas il n'y a formation de colloïdes métalliques par dislocation spontanée des métaux. Lorsque les métaux oxydables sont soumis à l'action de l'eau, on obtient quelquefois des suspensions colloïdales, mais le premier effet, dans ce cas, est d'ordre chimique et est produit entre le métal et des traces d'oxygène ; des suspensions de cette nature sont formées par le plomb dans l'eau et différents liquides organiques ; l'argent est également attaqué par l'oxygène dans l'eau et l'alcool éthylique, et l'oxyde colloïdal formé est ensuite transformé en métal.

Bilitzer(2) a obtenu des suspensions métalliques en électrolysant des solutions très diluées de sels sous une tension de 220 volts, avec une intensité de deux à trois dixièmes d'ampères et des électrodes métalliques de fer ou de nickel. Il a pu ainsi préparer le mercure et l'argent par électrolyse de solutions 4/1 000 N de nitrate mercureux ou de nitrate d'argent. Le métal colloïdal est formé d'autant plus facilement que les électrodes sont plus grandes.

Gutbier et Resenscheck (3) ont signalé que l'électrolyse de l'acide tellurique fournit à la cathode un dépôt de tellure, mais celui-ci n'est pas adhérent et se précipite sous forme de flocons.

Si on effectue cette électrolyse sur des solutions contenant de l'ammoniaque, du cyanure de potassium ou de l'oxalate d'ammonium, on n'obtient plus de dépôt de tellure, mais une suspension fortement colorée de ce corps.

La suspension colloïdale fournie par le cyanure de potassium et dialysée donne un hydrosol violet brun de grande stabilité.

(1) Nordensen, *Koll. Chem. beihefte*, 7. p. 91, 1915.
(2) Bilitzer, *Bericht.* **35**, p. 1920, 1902.
(3) Gutbier et Resenscheck, *Zeit. anorg. Ch.* **40**, p. 264, 1904.

Pour le soufre et le sélénium, Muller et Novakowski (1) ont expérimenté la méthode suivante : On fait passer le courant électrique entre une anode formée d'un fil de platine enduit de sélénium fondu et une cathode ordinaire, plongées dans l'eau distillée ; avec une force électromotrice de 20 volts, on obtient en quelques heures la désagrégation du sélénium ; il est possible d'aller plus rapidement en augmentant le nombre de volts, mais il y a alors oxydation provenant de l'oxygène dégagé à l'anode et de celui venant de l'atmosphère : à 220 volts il y a dégagement d'hydrogène sélénié. La suspension colloïdale obtenue par ce procédé est fortement rouge jaunâtre vue par transparence en fortes épaisseurs ; en couches minces, la lumière transmise est jaune sale ; elle apparaît rouge jaunâtre en lumière réfléchie. Elle ne dépose le sélénium qu'avec une extrême lenteur, sauf lorsqu'on ajoute un électrolyte.

Le soufre de la même manière donne des suspensions d'un blanc laiteux ayant une forte odeur d'hydrogène sulfuré. On opère alors à 220 volts avec une cathode platine-soufre dans l'eau pure.

Muller et Lucas (2) ont appliqué la même méthode à la pulvérisation cathodique du tellure. On emploie une force électromotrice de 4 volts et on utilise une cathode de tellure dans un bain d'eau pure. Les suspensions très diluées sont d'un violet rouge, plus concentrées, elles sont brunes et opaques. Il n'y a pas de dégagement d'hydrogène à la cathode de tellure.

Dans le cas où une solution alcaline remplace l'eau pure, on constate toujours la pulvérisation du tellure, mais il y a formation de combinaisons alcalines du tellure. En solution acide, il y a dégagement d'hydrogène, et on n'obtient qu'une très faible désagrégation du tellure, car le potentiel nécessaire pour décomposer l'eau de la solution acide est beaucoup plus faible que celui nécessaire à la dispersion du tellure.

Carl Thomæ (3) a obtenu des suspensions de carbone par élec-

(1) Muller et Novakowski, *Bericht.* **38**, p. 3779, 1905.
(2) Muller et Lucas, *Zeit. Elektroch.* **11**, p. 521, 1905.
(3) Carl Thomæ, *Zeit. Chem. Ind. Koll.* **11**, p. 208, 1917.

trolyse d'eau légèrement sodée avec deux électrodes de graphite ou de charbon de lampes à arc. On obtient une suspension brun foncé. La suspension peut être portée à l'ébullition sans changement, mais HCl et NaCl donnent un précipité noir.

Pour finir disons quelques mots de la préparation des colloïdes par l'action des rayons ultra-violets qui a, sans doute, des points communs avec les actions électriques que nous avons déjà décrites.

Svedberg [1] a constaté qu'une plaque métallique, complètement débarrassée d'oxyde, plongée dans un milieu de dispersion et soumise à l'action des rayons émis par une lampe à mercure en quartz donne en quelques minutes des suspensions colloïdales. L'argent, le cuivre, l'étain et le plomb se désagrègent de cette manière; pour le platine, le cadmium et l'aluminium, les rayons ultra-violets sont restés sans effet.

Avec l'eau, comme milieu de dispersion, le plomb donne en cinq minutes une suspension blanche laiteuse formée probablement d'hydroxyde colloïdal ; dans l'alcool, la suspension est métallique.

Le plomb et l'argent ont été préparés ainsi dans différents milieux : eau, alcool éthylique, éther, acétone, acétate d'éthyle et acétate d'amyle. On a observé que le nombre et les dimensions des particules obtenues dans chaque cas varient beaucoup avec la nature du milieu.

Dans un travail postérieur [2] le même auteur a signalé que les rayons Röntgen produisaient des effets analogues.

27. Ionoplastie ou Pulvérisation cathodique. — On sait que dans les tubes à vide, le passage du courant a la propriété de désagréger la cathode et de projeter, sous forme d'une poudre extrêmement fine, le métal de cette électrode. Cette propriété a été appliquée par Longden [3] à l'obtention de dépôts très minces sur des plaques de verre qu'il utilisait comme résistances élec-

(1) Svedberg, *Berich.* 42, p. 2042, 1909.
(2) Svedberg, *Zeit. Chem. Ind. Koll.* 6, p. 124, 1910.
(3) Longden, *Phys. Rev.*, XI, pp. 40 et 84, 1900.

triques, et également par Boas (1). La pulvérisation cathodique a été étudiée par Houllevigue (2) qui lui a donné le nom d'*ionoplastie*. L'appareil qu'il employait est représenté figure 13. Il se compose d'une cloche en verre C à bord rodé qui repose sur un plateau de fonte F d'une façon étanche ; sous la cloche se trouve un bloc d'aluminium A qui constitue l'anode. L'ouverture supérieure de la cloche est fermée par un bouchon que traverse une tige métallique T servant de support à la cathode K constituée par le métal à pulvériser ; un tube de verre D entoure la tige métallique à l'intérieur de la cloche.

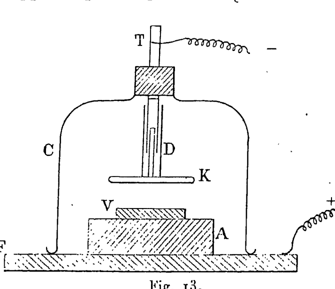


Fig. 13.

En variant la nature de la cathode on peut pulvériser ainsi différents métaux tels que or, argent, platine, palladium, cuivre, fer, nickel, cobalt, zinc, étain et bismuth.

Dans ce but on relie le plateau F et le tube T aux pôles d'une bobine de Ruhmkorff et on fait le vide sous la cloche jusqu'à ce que la pression soit tombée entre 1/20 et 1/100 de millimètre de mercure. Dès le moment où le courant commence à passer, les électrodes perdent les gaz occlus dans leur métal et il est nécessaire de continuer à pomper jusqu'à ce que ce dégagement ait cessé.

On observe alors la formation d'un dépôt métallique qui augmente progressivement d'épaisseur avec la durée de passage du courant et l'intensité de celui-ci.

Quand la quantité déposée est jugée suffisante, on sort la plaque

(1) Boas, *Zeit. f. Elektr.* **13**, p. 665, 1901.
(2) Houllevigue, *Journ. de Phys.* (4), **2**, p. 36, 1903 ; (4), **4**, p. 396, 1905.

de verre V de la cloche et on recueille la poudre métallique qui la tapisse. Cette poudre est plus ou moins adhérente sur le verre suivant les conditions de l'expérience et aussi suivant la nature du métal. Le fer, en particulier, donne des dépôts sensiblement plus adhérents que les autres métaux. En tout cas, on arrive assez aisément à le décoller du verre en le brossant avec un petit blaireau.

Les plaques de verre, vues par transparence, présentent différentes colorations suivant le métal dont elles sont couvertes ; cependant en dehors du cuivre qui est nettement vert, de l'or qui est bleu et de l'argent qui est violet, la plupart des métaux donnent une coloration brune (couleur café) qui rappelle de très près celle des suspensions colloïdales.

La grosseur des granules obtenus par ionoplastie est d'ailleurs du même ordre que ceux des suspensions obtenues par les moyens ordinaires, mais cependant on n'obtient pas les granules d'une très grande finesse qu'on peut avoir avec l'arc électrique dans les bonnes préparations. La couleur bleue trouvée pour l'or montre du reste qu'il s'agit de granules plus forts que ceux des suspensions obtenues par l'arc qui sont toujours d'un rouge violacé.

D'après les expériences de Betz (1) l'or bleu n'est pas un corps pur, il a constaté que cet or chauffé à 200° se transforme en or vert, il a attribué cette modification au fait que l'or bleu était un oxyde de formule Au^2O^2 qui se dissociait par la chaleur. Les expériences postérieures de Houllevigue (2) ont montré qu'il ne s'agit pas d'un oxyde d'or, mais bien d'un hydrure, comme il l'a prouvé en se servant de ce corps comme électrode d'un voltamètre. La partie de la pellicule d'or bleu qui a été polarisée par l'oxygène naissant est devenue verte en perdant son hydrogène.

La quantité de métal pulvérisée par cette méthode est, toutes choses égales d'ailleurs, dépendante de la nature du métal et, en particulier, de son poids atomique. Plus le poids atomique est élevé et plus la pulvérisation est importante ; l'aluminium n'en

(1) Betz, *Ann. der Phys.* **18**, p. 590, 1905.
(2) Houllevigue, *Journ. de Phys.* (4), **6**, p. 596, 1907.

donne en conséquence qu'une très faible et c'est la raison qui fait choisir ce métal pour la fabrication des électrodes d'ampoules à rayons X.

Il est intéressant de signaler une des expériences faites par Houllevigue dans un travail mentionné plus haut. On sait que le bismuth cristallisé possède la propriété étudiée par Leduc de varier de résistance électrique dans un champ magnétique : Houllevigue a observé qu'en soumettant les dépôts de bismuth obtenus par ionoplastie à des champs magnétiques élevés, on n'observait aucune variation. Or le phénomène de variation de résistance est dû à l'état habituellement cristallin de cette matière, on doit donc en déduire que le dépôt ionoplastique qui permet de faire les suspensions colloïdales est amorphe. Ce résultat vient confirmer d'une façon parfaite ce que nous avions dit au sujet des métaux colloïdaux au § 2.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

28. ***Mode d'action des catalyseurs.*** — La plus grande partie des applications des métaux colloïdaux utilise la propriété très remarquable de ces corps d'être des catalyseurs actifs. La catalyse, qui est ce qu'on nommait autrefois l'action de présence, intervient dans un grand nombre de réactions chimiques. On sait d'ailleurs depuis longtemps les effets que l'on peut obtenir avec les métaux tels que le platine à l'état finement divisé ou de mousse. Comme exemple de cette action on peut citer la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène ; à la température ordinaire ces deux gaz peuvent rester indéfiniment mélangés ensemble sans qu'il y ait trace de combinaison ; il suffit qu'on les mette en présence d'une faible quantité de mousse de platine pour que la combinaison s'effectue et donne de l'eau.

Cette action n'est en rien comparable à celle que l'on peut poursuivre par l'emploi de poudres métalliques pour obtenir la désoxydation ou la désulfuration de certains corps et où le métal s'oxyde lui-même ou se sulfure au profit de la réaction cherchée. Dans ce cas il s'agit d'une simple réaction chimique pour laquelle il est nécessaire de donner au métal la plus grande surface de contact possible avec le corps à réduire.

Dans l'exemple que nous donnons plus haut de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, le mélange de ces deux gaz peut durer indéfinitivement à la température ordinaire sans qu'il y ait même commencement de [illegible] binaison [illegible] a beaucoup de cas

analogues; il semble donc qu'on puisse représenter exactement le rôle de la catalyse, sur la base des idées de Berzélius, en considérant qu'elle intervient comme le ferait une élévation de température.

En s'appuyant sans réserves sur cet énoncé, on est conduit, comme le fait remarquer Sabatier [1], à admettre que tous les changements chimiques que les catalyseurs servent habituellement à accomplir peuvent avoir lieu sans leur concours, mais seulement à une température plus élevée ; du fait de cet abaissement de température, on écarte les réactions inverses qui peuvent provenir de l'instabilité des corps formés à une température plus haute et on peut ainsi produire par catalyse des réactions pratiquement impossibles sans l'intervention de l'agent catalyseur.

Dans les réactions qui se produisent lentement à la température ordinaire, le catalyseur augmente la vitesse de réaction, mais ne change pas la limite de celle-ci, s'il s'agit d'une réaction tendant vers un équilibre limite.

D'après une définition donnée par Ostwald un catalyseur est une matière qui, sans apparaître dans le produit final d'une réaction, en modifie la vitesse. Sabatier, dans l'ouvrage cité plus haut, en conclut que les dissolvants, dans bien des cas, jouent le rôle de catalyseurs.

Si on mélange, en effet, des cristaux secs d'acide oxalique et d'anhydride chromique, on n'obtiendra aucune réaction entre ces deux corps; mais qu'on ajoute de l'eau et on observe l'oxydation de l'acide oxalique au dépens de l'anhydride chromique. L'eau s'est donc comportée comme un catalyseur.

Cette observation de Sabatier nous paraît être la base même de la catalyse. Les corps, par dissolution dans le catalyseur, se réduisent à l'état moléculaire, se dissocient en ions, ou s'hydrolysent, suivant leur nature, et, sous la nouvelle forme prise par eux, sont capables de produire par contact des réactions que les produits solides n'auraient pas permises, même si le contact

[1] Sabatier, *La Catalyse en chimie organique*, 1913, Paris.

des corps solides pouvait être aussi parfait que celui des liquides.

Les matières colloïdales étant toutes d'excellents dissolvants on comprendra aisément leur fonction au point de vue catalytique. En particulier, les métaux sont des dissolvants des gaz, les phénomènes d'occlusion étant tout à fait analogues à la dissolution ; cette analogie est, en effet, frappante, si on compare les phénomènes d'osmose gazeuse au travers des métaux, avec l'osmose des solutions au travers des colloïdes ordinaires, et enfin avec l'osmose des gaz solubles au travers d'une cloison d'eau.

Revenons à l'expérience du mélange d'oxygène et d'hydrogène en présence de platine ; ces gaz qui sont à l'état moléculaire à la température ordinaire, passent en dissolution dans le platine à l'état atomique et deviennent comparables à des corps à l'état naissant ; ils se combinent alors immédiatement ensemble.

La réaction qui s'opère ainsi ne porte que sur les quantités du gaz dissoutes dans le catalyseur ; dès que le produit est formé, l'eau dans le cas considéré, ces gaz sont remplacés par d'autres et la réaction se continue ainsi avec une vitesse qui est fonction à la fois de la solubilité de ces gaz dans le métal et la grandeur de la surface de contact, ce qui est conforme à l'expérience.

La pénétration des gaz dans les métaux ne peut être qu'extrêmement lente en profondeur étant donnée la faible diffusion à la température ordinaire, les réactions de dissolution et de combinaison sont donc presque complètement superficielles.

L'expérience a démontré avec abondance que, dans les réactions chimiques, où les métaux interviennent comme catalyseurs, leur action croît rapidement avec leur degré de division, c'est-à-dire avec leur surface de contact avec le milieu dans lequel ils se trouvent.

Dans le cas du platine, là où le corps à l'état massif est à peu près complètement sans effet, la mousse de platine est active, le noir de platine l'est encore plus et le platine dit colloïdal, c'est-à-dire celui qui provient des suspensions de ce métal, et dont la finesse de granules est beaucoup plus grande, est d'une efficacité considérable.

29. Les catalyseurs métalliques. — C'est un fait maintenant bien connu que les suspensions colloïdales de platine et de palladium exercent une action très vive sur la décomposition de l'eau oxygénée. Cette réaction doit s'effectuer en milieu neutre ou légèrement acide, elle est influencée d'une façon très vive par une série de substances qui jouent le rôle de poisons en tuant l'activité des colloïdes ; ces substances sont telles que l'hydrogène sulfuré, le bichlorure de mercure, le cyanure de potassium, le cyanure de mercure, etc.

L'iridium en suspension colloïdale agit de la même manière sur l'eau oxygénée, mais d'après Brossa (1) son action est beaucoup plus grande que celle du palladium et du platine, elle n'est pas troublée en suspension rendue alcaline et est accrue en solution rendue acide, elle augmente aussi avec la température, dans le rapport de 1 à 1,6 pour une augmentation de 10°.

L'or colloïdal produit les mêmes effets sur l'eau oxygénée ; cette réaction a été étudiée par S. Rusnyak (2).

On sait, d'autre part, que Sharding a extrait du lait une diastase qui accélère beaucoup la réduction du bleu de méthylène par la formaldéhyde. Bredig et Sommer (3) ont montré que les métaux colloïdaux produisent les mêmes effets ; les plus actifs sont le platine et l'iridium. Cette activité est augmentée par une trace d'alcali et détruite complètement par les poisons que nous avons cités plus haut.

Les métaux colloïdaux ont donc une fonction tout à fait comparable à celle des diastases, non seulement dans le cas que nous venons de citer, mais dans d'autres très nombreux ; leur intervention, comme pour ces dernières, se traduit le plus généralement par des oxydations et des réductions.

Ces réactions, cependant, ne sont pas les seules ; on peut obtenir par catalyse au moyen des métaux, des hydrogénations, des hydratations, des polymérisations, des isomérisations et des résultats plus complexes qui tiennent à la fois de plusieurs de ces réactions.

(1) Brossa, *Zeit. Phys. Chem.* **61**, p. 162, 1909.
(2) Rusnyak. *Zeit. Phys. Chem.* **85**, p. 681, 1913.
[illegible] *Phys. Chem.* [illegible], p. [illegible], 190[illegible].

Le champ ouvert dans cette voie en chimie organique est immense et de très nombreux et très importants résultats ont déjà été obtenus. Nous donnons plus bas, une liste des réactions étudiées en employant comme catalyseurs les métaux du groupe de platine ; on jugera par cette énumération que nous ne croyons pas avoir pu rendre complète, l'étendue des applications qu'on peut espérer réaliser pratiquement soit immédiatement, soit dans un avenir plus ou moins rapproché.

A côté des métaux du groupe de platine qui sont d'un prix élevé et dont l'application industrielle peut être rendue difficile dans bien des cas, beaucoup d'autres métaux ont été employés tels que le cuivre, le zinc, le nickel, le cobalt, le fer, etc. ; mais dans la plus grande partie des études faites sur ces catalyseurs, les métaux intervenaient à l'état de poudres plus ou moins grossières et l'emploi de métaux colloïdaux aurait encore permis d'étendre la variété des résultats obtenus.

L'application en grand des métaux colloïdaux en chimie industrielle est encore soumise à la préparation de ces corps à des prix relativement bas, car quelles que soient les précautions prises, il y a usure ou perte de ces matières à l'usage et leur valeur est un des éléments du prix de revient.

30. Réactions catalytiques obtenues par le platine et les métaux de son groupe.

Pt. — Kuhlmann (*C. R.* **17**, p. 107, 1834).
Réduction de l'oxyde azotique en ammoniac.

Pd. — Graham (*C. R.* **63**, p. 471, 1866. — **68**, p. 110, 1869).
Réduction du bichlorure de mercure en calomel.
— des ferricyanures en ferrocyanures.
— des chlorates en chlorures.
— de l'acide arsénieux en arsenic.
— de l'acide azotique en ammoniac et eau.
— de l'anhydride sulfureux en hydrogène sulfuré.

Pd. — Saytzeff (*J. Prakt. Ch.* (2), **4**, p. 418, 1871).
Hydrogénati[illegible] le la[illegible] en aniline.

Pt. — De Wilde (*Berich.*, **7**, p. 352, 1874).
Hydrogénation de l'éthylène en éthane.

Pt. — Winckler et Weber (*Berich.*, **14**, p. 2201, 1881).
Oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique.

Pt. — Mulder (*Rev. des Trav. des Pays-Bas.* **2**, p. 44, 1883).
Oxydation de l'éthanol en acide acétique.
— des acides formique et oxalique en eau et acide carbonique.

Pt. — Streeker (*Lieb. Ann.*, **93**, p. 370, 1885).
Oxydation des alcools en aldéhydes ou quelquefois en acides correspondants.

Pt. — Grimaux (*Bull. Soc. Chim.* (2) **45**, p. 481, 1886).
Oxydation de la glycérine en aldéhyde glycérique et dioxypropone.

Pd. — Lunge et Kunoff (*Zeit. anorg. Chem.*, **24**, p. 191, 1900).
Hydrogénation du benzène en cyclohexane.

Pt. — Sabatier et Senderens (*C. R.* **131**, p. 40, 1900).
Transformation de l'oléate d'amyle en stéarate d'amyle

Pt. — Tanatar (*Zeit. Phys. Chem.* **41**, p. 375, 1902).
Isomération du cyclopropane en propène (à froid ou à 100°).

Pt. — Trillat (*Bull. Soc. Chim.* (3) , p. **27** 797, 1902. — **29**, p. 35, 1903).
Oxydation du méthanol en méthanal, méthylal et eau (à 200°).
— de l'éthanol en éthanal et acétal (à 225°).
— de l'alcool allylique en acroléïne et acide acrylique.
— du glycol (à 90°).
— de la glycérine en acroléïne et méthanal.
— de l'alcool benzylique en aldéhyde benzylique.
— de l'alcool cuminique en cuminal.
— — cinnamique en cinnamal.
— de l'isoeugénol en vaniline (2 à 3 pour 100).

Pd. — KNOEVENAGEL et HECKEL (*Berich.* **36**, p. 2816, 1903).
Dédoublement du benzohydrol en benzophénone.

Pt. — DEBUS (*Chem. news.* **16**, p. 243).
Transformation de l'acide cyanhydrique en méthylamine.

Pt. — SABATIER et SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* (8) **4**, p. 360, 1905).
Décomposition du propanal en butane, éthane, oxyde de carbone et hydrogène.
Réduction du nitrobenzène en aniline et hydrobenzène.
Hydrogénation du benzène en cyclohexane.
Déshydrogénation du méthanol en oxyde de carbone.
— — de l'éthanol en oxyde de carbone et méthane.
— — du propanol en propanone.

Pt. — FOKIN (*Journ. Chim. Russe,* **38**, p. 419, 1906. — **40**, p. 276, 1908).
Hydrogénation de l'acétylène en éthylène et en méthane.
— de l'amylène en pentane.
— de l'alcool oléïque en alcool octadécylique.
— de l'oléate d'éthyle en stéarate d'éthyle.
— des acides maléïque, citraconique, cinnamique en acides saturés.

Pt. — WOOG (*C. R.* **145**, p. 124, 1907).
Oxydation du toluène (en vapeurs mélangées d'air) en aldéhyde et acide benzoïque.

Pd.-Pt. — PAAL et GERUM (*Berich.* **44**, p. 2209, 1907).
Réduction du nitrobenzène en aniline.

Pd.-Pt. — CIAMICIAN (*Lincei*, **16**, p. 808, 1907).
Déshydrogénation de l'acide hexahydrobenzoïque en acide benzoïque.

Pt. — WILLSTAETTER et MAYER (*Berich.*, **41**, p. 1475 et 2199, 1908).
Hydrogénation de l'alcool oléïque en alcool octadécylique.
Réduction du géraniol en un hydrocarbure et le tétrahydrogéraniol.
— du phytol en dihydrophytol.

Réduction de l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque.

Hydrogénisation du phytène en phytane.
— de la cholestérine en dihydrocholestérine.
— de l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque.
— du durène en hexahydrodurène.

Pt. — LESPIEAU et VAVON (*C. R.* **148**, p. 1335, 1909).

Hydrogénation de l'acide octanediène-dioïque en acide subérique.

Pd.-Pt. — SKITA et FRANK (*Berich.* **42**, p. 1633, 1909. — **34**, p. 3291, 1909. —**44**, p. 2862, 1911. — **45**, p. 3579, 1912).

Réduction de la phorone en diisobutylcarbinol (1 atm.).

Hydrogénation de la strychnine en dihydro ou tétrahydrostrychnine.
— — brucine en dihydrobrucine.
— — morphine en dihydromorphine.
— — codéine en dihydrocodéine.
— — quinine et de la cinchonine en dérivés dihydrogénés.
— — pipérine en tétrahydropipérine.
— du pinène en pinone.
— de l'o-nitroacétophénone en o-aminoacétophénone.

Pt. — VAVON (*C. R.* **149**, p. 1997, 1909. — **152**, p. 1675, 1911. —**153**, p. 68, 1911. — **155**, p. 286, 1912).

Hydrogénation du pinène en dihydrure.
— du camphène en dihydrure.
— du carvone successivement en carvotanacétone, tétrahydrocarvone, carvomenthol.
— de la menthone en menthol, pulégone, pulégomenthol.

Pt. — Fournier (*Bull. Soc. Chim.* (4) **7**, p. 23, 1910).
Hydrogénation du safrol et de l'isosafrol en dihydrosafrol.
— de l'eugénol et de l'isoeugénol en propylgaïacol.
— de l'alcool allylique en alcool propylique.
— de l'aldéhyde crotonique en aldéhyde et alcool butyrique.
— du propanone en alcool isopropylique.
— de la méthyléthylacétone en méthyléthylcarbinol.
— du cyclopentanone en cyclohexanone.
— de l'oxyde de mésityle en acétone saturée, puis en alcool.

Pd. — Paal et Hohenegger (*Berich.* **43**, p. 2864, 1910. — **48**, p. 220, 1915).
Polymérisation partielle de l'acétylène.

Pt. — Tchougaeff et Fomin (*C. R.* **151**, p. 1058, 1910).
Hydrogénation des thuyènes α et β en thuyane.

Pd. — Breteau (*Et. sur les méthodes d'hydrogén.* p. 22, 1911. — *Bull. Sté. Chim.* (4) **9**, p. 515, 1911).
Réduction et hydrogénation de l'oxyde de carbone en méthane (à 100°).
Hydrogénation de phénanthrène en tétrahydrure et octohydrure (à 150°).
— des nitrobenzène, nitronaphtalène, dinitrobenzène et dinitrotoluène en amines.

Pd. — Willstraetter et Waser (*Berich.* **44**, p. 3423, 1911).
Transformation du cyclo-octatétrène en cyclo-octane.

Pt. — Zelinsky et Herzénstein (*Journ. Soc. Chim. Russe,* 1912).
Déshydrogénation des carbures hexaméthyléniques.
— de l'acide hexahydrobenzoïque en acide benzoïque.

Pd. — Zélinsky et Glinka (*Berich.* **44**, p. 2305, 1911).
Transformation de l'éther de l'alcool hydrotéréphtalique en éther t[illegible]réphtalique et éther hexahydrotéréphtalique.

Pd. — Pe[illegible] . *So*[illegible] *n.* [illegible] **44**, p. 469, 1912).